IREQ Institut de recherche d'Hydro·Québec

1800, montée Sainte-Julie, Varennes, Québec, Canada, J0L 2P0
Tél.: (514) 652-8011 Télex: 05 267486.

Essai de performance des oxydes mixtes pour la conversion du gaz naturel. Activation du méthane.

RAPPORT FINAL

par:

Raymond Breault
Michel Poirier
Pierre Tétreault
Guy Bélanger

Institut de recherche d'Hydro-Québec
1800 montée Ste.-Julie, Varennes, Qc. J3X 1S1

Les travaux relatifs au présent projet ont été exécutés sous l'égide du Ministère de l'Énergie, des Mines et des Ressources. Ce projet a reçu l'appui partiel du Groupe fédéral de recherche et de développement énergétiques (GRDE).

No. du dossier MAS:	03SQ-23440-7-9071
No. de série:	23440-7-9071/01-SQ
No. de projet - EMR:	
Délégué scientifique - EMR:	Dr. Gilles Jean

Juillet 1989

173 pp

MICROMEDIA

91-00731/

SOMMAIRE

Ce travail fut réalisé à l'Institut de recherche d'Hydro-Québec dans le cadre du Programme de Conversion de l'Énergie à Frais Partagés sous l'égide du Ministère de l'Énergie, des Mines et Ressources avec la participation financière de Gaz Métropolitain Inc.

Ce projet de recherche s'inscrit dans une démarche visant à la valorisation du gaz naturel. Il porte sur l'évaluation des performances des différents catalyseurs formés d'oxydes mixtes partiellement réductibles, lorsque ceux-ci sont utilisés pour la synthèse d'éthane et/ou d'éthylène à partir du méthane, principal constituant du gaz naturel.

Cette étude a permis de mettre en évidence une activité et une sélectivité en éthane et éthylène très intéressantes de certains catalyseurs et tout particulièrement du catalyseur formés d'oxydes de lithium, de plomb et de praséodyme. En plus, il fut démontré que le gaz naturel commercial conduisait à une activité et une sélectivité comparable, au méthane pur, sinon meilleures.

Les tests réalisés à l'aide d'un micro-réacteur à lit fixe ont montré qu'une sélectivité élevée ($\geq$ 70%) ainsi qu'une activité fort intéressante ($\geq$ 18%) pouvaient être obtenues directement à partir d'un mélange méthane-oxygène ou gaz naturel-oxygène avec ce type de catalyseur.

En plus d'avoir donné des résultats très encourageants pour la synthèse d'éthane et/ou éthylène par couplage oxydant du méthane, cette étude montre une voie intéressante pour la poursuite des travaux.

De façon générale le programme de recherche démontre que la valorisation du gaz naturel via le couplage oxydant sur des catalyseurs d'oxydes mixtes est très prometteur et encourage très fortement la poursuite des travaux dans cette direction.

SUMMARY

This study was conducted at the Institut de recherche d'Hydro-Québec under the aegis of the Energy Conversion Programme (cost-shared) of the Energy Mines and Resources Ministry, with the participation of Gaz Métropolitain Inc.

The present project was carried out as part of the effort in natural gas conversion, concentrating on the evaluation of the efficacity of several partially reducible mixed-oxide catalysts.

These catalysts were employed in the synthesis of ethane and/or ethylene from methane, the principal constituent of natural gas.

The results obtained showed that certain catalysts posessed good activity and selectivity towards the production of ethane and ethylene, particularly the oxides of lithium, lead and praeseodymium.

In addition, it was demonstrated that natural gas (commercially obtained) behaves in a comparable manner to pure methane.

Tests carried out in a fixed bed micro-reactor demonstrated that one could obtain high selectivity($\geq$70%) and also a very interesting activity ($\geq$18%). These tests were carried out using a gas mixture consisting of methane/oxygen or natural gas/oxygen, and the same type of catalyst.

In addition to having obtained very encouraging results with respect to the synthesis of ethane or ethylene by oxidative coupling of methane, the way lies open for further interesting developments.

In an overall manner, we have demonstrated that the oxidative coupling of natural gas using mixed-oxide catalysts is very promising and further work in this direction is strongly recommended.

REMERCIEMENTS

Des remerciements sont adressés au délégué scientifique du CANMET, le Dr. Gilles Jean, pour l'intérêt qu'il a porté à ce projet ainsi que pour sa participation aux discussions et pour les suggestions judicieuses qui contribuèrent à l'avancement de ce projet.

Nous tenons aussi à remercier M. Kébir Ratnani, conseiller technique sénior chez Gaz Métropolitain Inc., pour le support qu'il a apporté à ce projet.

Table des matières

1 Introduction générale 1

1.1 Le couplage oxydant du méthane 2
1.2 Méthodes générales d'investigation 5
1.3 Caractéristiques des mélanges méthane-oxygène 7
1.4 Objectif du programme de recherche 8

2 Procédures expérimentales 10

2.1 Préparation des catalyseurs 10
2.2 Détermination de l'activité en réacteur pulsé 11
2.3 Détermination de l'activité en réacteur continu 13
2.3.1 L'analyse chromatographique 13
2.3.2 Calcul du taux de conversion du méthane 13

3 Analyses des catalyseurs 16

3.1 Analyses thermogravimétriques 16
3.2 Analyses par absorption atomique de la composition des catalyseurs **(Effet du sel de départ sur la composition finale du catalyseur.)** 21
3.3 Détermination de la surface spécifique 23

4 Résultats en mode pulsé 25

4.1 Objectif 25
4.2 Résultats en réacteur pulsé 28
4.2.1 Les supports seuls 28
4.2.2 Les catalyseurs Na-Mn- terres-rares 29
4.2.3 Les catalyseurs Li-Mn- support 30
4.2.4 Les catalyseurs Na-Pb- support 30
4.2.5 Les catalyseurs Li-Pb- supports 30

4.2.6 Effet de l'ajout de 0,5 w% de rhodium 31
4.2.7 Effet du temps sur différents catalyseurs 31
4.3 Conclusions pour les résultats en réacteur pulsé 32

5 Résultats en réacteur continu **45**
5.1 Réactions en phase gazeuse 47
5.2 Résultats pour différents catalyseurs 47
5.3 Études de divers paramètres 48
5.3.1 Effet de l'addition de rhodium 48
5.3.2 Effet du débit 51
5.3.3 Effet du pourcentage d'oxygène 52
5.3.4 Effet de l'alcalin 64
5.3.5 Effet de l'utilisation du gaz naturel 69
5.3.6 Effet des divers constituants du catalyseur Li-Pb-Pr_6O_{11} 71

6 Analyse détaillée des catalyseurs Li-Pb-Pr_6O_{11} **73**
6.1 Étude ESCA 74
6.1.1 Préparation des échantillons 74
6.1.2 Résultats et conclusions 75
6.2 Étude par diffraction des rayons-X 78
6.3 Analyses thermogravimétriques 82

7 Comparaison avec des résultats de la littérature **85**

8 Conclusions générales **87**

9 Recommendations et avenues intéressantes **88**

A Analyse par la technique ESCA de quatre catalyseurs au lithium-plomb-praséodyme et de deux oxydes de praséodyme **A-1**

B Liste des produits utilisés **B-1**

Liste des Figures

1.1 Conversions à l'équilibre en C_2 via le couplage déshydrogénant. (Tirée de la référence 11). 3
1.2 Variation de l'enthalpie libre de Gibbs en fonction de la température les réactions 4 à 9. (Tirée de la référence 11). 4
1.3 Fonctionnement en alimentation pulsée. (Tirée de la ref. 11). 6
1.4 Diagramme d'inflammabilité pour un système gazeux méthane-oxygène-azote. (Tirée de la référence 13) 7
1.5 Influence de la pression et de la température sur l'inflammabilité d'un mélange méthane-air méthane-air-azote (Tirée de la référence 13). 9

2.1 Schéma du montage du réacteur à alimentation pulsée. 12
2.2 Résultats typiques obtenus en réacteur à alimentation pulsée. 12
2.3 Schéma du montage du réacteur à alimentation mixte. 14

3.1 Effet d'un traitement thermique sur un échantillon de $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ sous air. 17
3.2 Effet d'un traitement thermique sur un échantillon de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ sous air. 17
3.3 Effet d'un traitement thermique sur un échantillon de $Pr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ sous air. 18
3.4 Effet d'un traitement thermique sur un échantillon de $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ sous air. 18
3.5 Effet d'un traitement thermique sur un échantillon de $Pb(NO_3)_2$ sous air. 19
3.6 Effet d'un traitement thermique sur un échantillon de Li_2CO_3 sous air. 19
3.7 Effet d'un traitement thermique sur un échantillon de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ sous air. 20

4.1 Comportement typique d'un catalyseur à 750°C mis en contact avec un pulse de méthane. 26
4.2 Variation de la concentration totale en éthane et éthylène durant un pulse de méthane pour cinq catalyseurs à 750°C. . 28
4.3 Variation de l'activité en mode pulsé du catalyseur 5 w% Li_2 0-20 w% Pb 0-75 w% Pr_6O_{11} à 750°C. 28
4.4 Activité des supports La_2O_3, CeO_2, Pr_6O_{11} et Sm_2O_3 à 750°C en alimentation pulsée. 33
4.5 Activité des supports MgO, Al_2O_3 et SiO_2 à 750°C en alimentation pulsée. 34
4.6 Activité des supports La_2O_3, CeO_2, Pr_6O_{11} et Sm_2O_3 à 800°C en alimentation pulsée. 34
4.7 Activité des supports MgO, Al_2O_3 et SiO_2 à 800° en alimentation pulsée. 35
4.8 Activité des catalyseurs 5 w% Na_20 - 20 w% MnO_2 - 75 w% La_2O_3, 5 w% Na_2O - 20 w% MnO_2 - 75 w% CeO_2, 5 w% Na_2O - 20 w% MnO_2 - 20 w% Pr_6O_{11} et 5 w% Na_2O - 20 w% MnO_2 - 75w% Sm_2O_3 à 750°C. 36
4.9 Activité des catalyseurs 5 w% Na_20 - 20 w% MnO_2 - 75 w% La_2O_3, 5 w% Na_2O - 20 w% MnO_2 - 75 w% CeO_2, 5 w% Na_2O - 20 w% MnO_2 - 20 w% Pr_6O_{11} et 5 w% Na_2O - 20 w% MnO_2 - 75w% Sm_2O_3 à 800°C. 37
4.10 Activité des catalyseurs 5 w% Li_2O - 20 w% MnO_2 - 75 w% Supports à 700°C. Les supports sont: SiO_2, MgO, La_2O_3, CeO_2 et Pr_6O_{11}. 38
4.11 Activité des catalyseurs 5 w% Li_2O - 20 w% MnO_2 - 75 w% Supports à 750°C. Les supports sont: SiO_2, MgO, Al_2O_3, La_2O_3, Pr_6O_{11} et Sm_2O_3. 39
4.12 Activité des catalyseurs 5 w% Li_2O - 20 w% MnO_2 - 75 w% Supports à 800oC. Les supports sont: SiO_2, Al_2O_3 et Sm_2O_3. 39
4.13 Activité des catalyseurs 5 w% Na_2O - 20 w% PbO - 75 w% Supports à 750°C. Les supports sont: La_2O_3, CeO_3, Pr_6O_{11} et Sm_2O_3. 40
4.14 Activité des catalyseurs 5 w% Na - 20 w% PbO - 75 w% Supports à 800°C. Les supports sont: La_2O_3, CeO_2, Pr_6O_{11} et Sm_2O_3. 41
4.15 Activité des catalyseurs 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Supports à 750°C. Les supports sont: La_2O_3, CeO_2, Pr_6O_{11}, Sm_2O_3, SiO_2 et MgO. 41

4.16 Effet de l'addition de 0.5 w% de rhodium aux catalyseurs 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11}, 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Sm_2O_3 et 5 w% Li_2O - 20 w% MnO_2 - 75 w% Pr_6O_{11}. 42
4.17 Variation de l'activité avec le temps pour un catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11} à 750°C avec *préparation #2*. 42
4.18 Variation de l'activité avec le temps pour un catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11} à 750°C avec *préparation #3*. 43
4.19 Variation de l'activité avec le temps pour un catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Sn_2O_3 à 750°C. 43
4.20 Effets de la température et du temps pour un catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% MnO_2 - 20 w% MgO. 44

5.1 Réactivité en phase gazeuse sous catalyseur en fonction de la température. Débit = 56 ml/min, 12 vol. % d'oxygène avec un réacteur de quartz. 46
5.2 Activité en alimentation mixte du catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11} à 750°C. 53
5.3 Activité en alimentation mixte du catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Sm_2O_3 à 750°C. 53
5.4 Activité en alimentation mixte du catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% MnO_2 - 75 w% Sm_2O_3 à 750°C. 54
5.5 Activité en alimentation mixte du catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% MnO_2 - 75 w% MgO à 750°C. 54
5.6 Activité en alimentation mixte du catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11} - 0.5 w% Rh. 55
5.7 Activité en alimentation mixte du catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11} à 700°C. 55
5.8 Activité en alimentation mixte du catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11} à 725°C. 56
5.9 Activité en alimentation mixte du catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11} à 775°C. 57
5.10 Effet de l'addition de 1.1% de CO_2 en alimentation mixte. . 58
5.11 Effet de l'adition de 3% de CO_2 en alimentation mixte. . . . 58
5.12 Effet de l'addition de 12% de CO_2 en alimentation mixte. . . 59

5.13 Effet d'un changement de débit. Activité en alimentation mixte du catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11} à 750°C et W/F = 0.28 g.h/L 59
5.14 Effet d'un changement de débit. Activité en alimentation mixte du catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11} à 750°C et W/F = 0.07 g.h/L 60
5.15 Effet de la concentration d'oxygène. Activité en alimentation mixte du catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11} à 750°C avec 2% d'oxygène dans le méthane. 60
5.16 Effet de la concentration d'oxygène. Activité en alimentation mixte du catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11} à 750°C avec 7.5% d'oxygène dans le méthane. 61
5.17 Effet de la concentration d'oxygène. Activité en alimentation mixte du catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11} à 750°C avec 10% d'oxygène dans le méthane. 62
5.18 Effet d'une variation du pourcentage d'oxygène au cours d'une même expérience. Catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11}, T = 750°C, débit = 7L/h, w = 0.5 gramme. . . 63
5.19 Activité en alimentation mixte d'un catalyseur exempt d'alcalin. Catalyseur 25 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11} à 750°C. . . . 64
5.20 Effet du type d'alcalin. Activité en alimentation mixte du catalyseur 5 w% Na_2O - 20 w% PbO 75 w% Pr_6O_{11} à 750°C. 65
5.21 Effet du type d'alcalin. Activité en alimentation mixte du catalyseur 5 w% K_2O - 20 w% PbO 75 w% Pr_6O_{11} à 750°C. 65
5.22 Effet de la concentration d'alcalin. Catalyseur 0.1 w% Li_2O - 20 w% PbO - 79.9 w% Pr_6O_{11}. 67
5.23 Effet de la concentration d'alcalin. Catalyseur 0.5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 74.5 w% Pr_6O_{11}. 68
5.24 Effet de la concentration d'alcalin. Catalyseur 1 w% Li_2O - 20 w% PbO - 79 w% Pr_6O_{11}. 68
5.25 Activité en alimentation mixte gaz-naturel-oxygène du catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11}. 70
5.26 Effet du remplacement du méthane par du gaz naturel, en alimentation mixte sur le catalyseur 5 w% Li_2O 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11}. 70
5.27 Activité en alimentation mixte du support Pr_6O_{11}. 72
5.28 Activité en alimentation mixte du catalyseur $LiPr_6O_{11}$. . . . 72

6.1 Spectre de diffraction des rayons-X pour les catalyseurs 53 w% PbO - 43 w% Pr_6O_{11}-1, 53 w% PbO - 43 w% Pr_6O_{11}-2, 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11}. 79
6.2 Comparaison des spectres de diffraction des rayons-X de 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w$$Pr_6O_{11}$ et Pr_6O_{11}. 80
6.3 Comparaison des spectres de diffraction des rayons-X du $PbO_{1.44}$ et 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w$$Pr_6O_{11}$. 80
6.4 Comparaison des spectres de diffraction des rayons-X de 53 w% PbO - 43 w% Pr_6O_{11}-1 Pr_6O_{11}, $PbO_{1.44}$, PbO_2 et PrO_2 . 81
6.5 Comparaison des spectres de diffraction des rayons-X de 53 w% PbO - 43 w% Pr_6O_{11}-2, $PbO_{1.44}$, PbO_2 et PrO_2. 82
6.6 Détermination thermogravimétrique du niveau d'oxydation du praséodyme en fonction de la pression partielle d'oxygène à 750°C. 83
6.7 Analyse thermogravimétrique du catalyseur lithium-praséodyme en fonction de la pression partielle d'oxygène dans différentes atmosphères à 750°C. La ligne continue est avec un mélange méthane-oxygène, la ligne pointillée est avec un mélange méthane-oxygène et 7% de CO_2. 84

9.1 Résultats obtenus avec deux lits catalytiques en série et réalimentation en oxygène après le premier lit. 89

Liste des Tables

3.1 Résultats de la calcination à l'air de différents sels 20
3.2 Analyse élémentaires de catalyseurs préparés à partir de $PbC\ell_2$, $MnC\ell_2$ et $NaC\ell$ 22
3.3 Analyse élémentaires de catalyseurs préparés à partir de Li_2CO_3 et $Pb(NO_3)_2$ 23
3.4 Surface spécifique des supports seuls et des divers catalyseurs 24

5.1 Effet de la température 48
5.2 Effet de l'ajout de dioxyde de carbone 50
5.3 Effet du débit 51
5.4 Effet de la concentration d'oxygène 52
5.5 Effet de l'alcalin 66
5.6 Effet de la concentration de Li_2O 67
5.7 Composition du gaz naturel 69

6.1 Analyses élémentaires 76
6.2 Condensé des résultats d'ESCA. (Voir détails à l'annexe A) . 77

7.1 Comparaison d'activité de divers catalyseurs 86

Chapitre 1

Introduction générale

Ce projet de recherche avait pour objectif d'étudier une nouvelle approche pour la valorisation du gaz naturel. Comme on le sait, bien que les réserves canadiennes de gaz naturel soient importantes, cette ressource énergétique demeure sous-exploitée. Deux causes sont responsables de cet état. Premièrement, le méthane, principal constituant du gaz naturel, est une molécule particulièrement stable ce qui rend difficile sa transformation en un autre produit et par conséquent le méthane est peu utilisé dans l'industrie chimique. Seulement 7% de la consommation totale sert comme produit de base à cette industrie, alors que les 93% restant servent comme combustible. Deuxièmement, le méthane a une faible densité énergétique nécessitant donc le transport de volumes importants. Ceci rend l'exploitation de sites éloignés non-rentables puisque les coûts reliés au transport sont trop élevés par rapport à la valeur marchande du méthane. Une alternative est la transformation du méthane sur le site même d'exploitation en un autre produit dont le transport serait plus économique et qui pourrait servir de produit de base à l'industrie.

Différentes avenues peuvent conduire à la valorisation du gaz naturel. Elles peuvent être classées en deux catégories, soit la valorisation directe et la valorisation indirecte du méthane. On entend par valorisation directe, tout procédé ne faisant pas appel à une étape initiale de reformage à la vapeur du méthane. Cette étape vise à obtenir un mélange de monoxyde de carbone et hydrogène communément appelé gaz de synthèse (équation 1.1)

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2. \tag{1.1}$$

Par contre lorsque celle-ci fait partie intégrante du procédé de transfor-

mation du méthane, il est alors question de valorisation indirecte. Comme l'étape de reformage est fortement endothermique ($\Delta H_{1123^{o}K}$ = + 54.2 K cal/mole) elle est très couteuse d'où l'intérêt pour le développement de procédés permettant de la contourner.

Parmi les procédés prometteurs pour la valorisation directe du gaz naturel, deux approches sont étudiés en plus du couplage oxydant du méthane dont il sera principalement question.

L'une d'elle est l'oxydation partielle du méthane pour conduire au méthanol selon l'équation suivante:

$$CH_4 + 1/2O_2 \rightleftharpoons CH_3OH\,. \tag{1.2}$$

Bien que cette réaction soit connue depuis près de 85 ans, [1, 2] elle connait un regain d'intérêt depuis le développement industriel par Mobil, d'un procédé de synthèse d'essence directement à partir du méthanol [3]. Même si l'oxydation partielle n'est pas encore compétitive avec le procédé passant par le gaz de synthèse, les travaux de Gesser *et al.* [4-8], ont permis de montrer que des rendements élevés en méthanol pouvaient être obtenus.

Un autre procédé breveté par Benson [9] utilise le chlore comme coréactif. Ce procédé peut se décrire suivant l'équation 1.3:

$$2CH_4 + Cl_2 \rightarrow \quad 2H\,Cl + (1-x)C_2H_6 + xC_2H_4 + xH_2. \tag{1.3}$$

Le chlore est ensuite récupéré en faisant réagir le chlorure d'hydrogène avec de l'oxygène. Il pourra donc être réutilisé. Une variante intéressante appelé oxychlorination du méthane fait réagir simultanément le méthane, le chlore et l'oxygène [10].

1.1 Le couplage oxydant du méthane

La synthèse d'hydrocarbure à deux atomes de carbone, éthane, éthylène ou acétylène, directement à partir du méthane est une alternative intéressante car ces produits sont déjà utilisés massivement dans l'industrie chimique et tout particulièrement l'éthylène.

Bien que le couplage déshydrogénant (réactions 1.4 à 1.6) soit possible il nécessite des températures élevées

$$2CH_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + 3H_2 \tag{1.4}$$

$$2CH_4 \rightleftharpoons C_2H_4 + 2H_2 \quad (1.5)$$
$$2CH_4 \rightleftharpoons C_2H_6 + H_2 \quad (1.6)$$

La figure 1.1 montre les conversions en C_2 à l'équilibre pour le couplage déshydrogénant [11]. On peut remarquer qu'à haute température on aura une sélectivité élevée en acétylène. C'est le cas du procédé Hulls utilisant une torche à plasma.

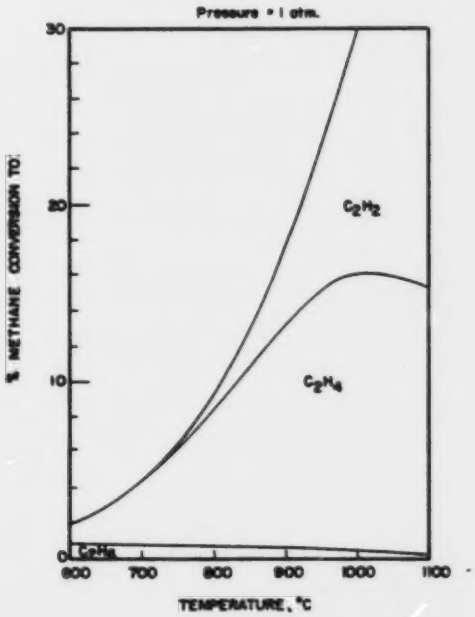


Figure 1.1: Conversions à l'équilibre en C_2 via le couplage déshydrogénant. (Tirée de la référence 11).

Une alternative favorisant thermodynamiquement les produits en C_2 est l'addition d'oxygène comme coréactif (réactions 1.7 à 1.9).

$$2CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons C_2H_6 + H_2O \quad (1.7)$$
$$2CH_4 + O_2 \rightleftharpoons C_2H_4 + 2H_2O \quad (1.8)$$
$$2CH_4 + \frac{3}{2}O_2 \rightleftharpoons C_2H_2 + 3H_2O \quad (1.9)$$

Comme le montre la figure 1.2, l'enthalpie libre de Gibbs en présence d'oxygène est fortement négative, même à basse température, ce qui indique qu'à l'équilibre la réaction serait à toute fin pratique complète.

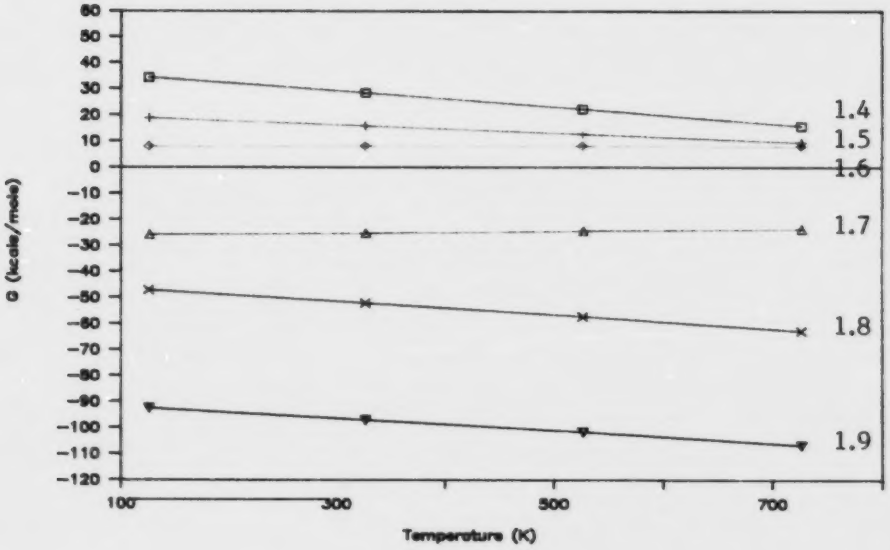


Figure 1.2: Variation de l'enthalpie libre de Gibbs en fonction de la température les réactions 4 à 9. (Tirée de la référence 11).

Cependant comme on le sait une réaction encore plus favorisée en présence d'oxygène est la combustion complète du méthane (équation 1.10)

$$CH_4 + 2O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2O \tag{1.10}$$

Pour obtenir des hydrocarbures supérieurs on devra donc exercer un contrôle cinétique contrairement à un contrôle thermodynamique qui résulterait en une oxydation complète du méthane. Ceci est réalisable par l'utilisation d'un catalyseur composé d'une oxyde partiellement réductible qui fournira

l'oxygène nécessaire à la réaction sans conduire à l'oxydation totale. Le principe général peut être décrit par:

$$2CH_4 + 2MO_x \rightleftharpoons CH_3 - CH_3 + 2MO_{x-1}(OH) \quad (1.11)$$

$$2MO_{x-1}(OH) \rightleftharpoons M_2O_{2x-1} + H_2O \quad (1.12)$$

Le site catalytique est ensuite regénéré en réagissant avec de l'oxygène selon:

$$M_2O_{2x-1} + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons 2MO_x \quad (1.13)$$

L'éthylène est obtenu par déshydrogénation de l'éthane, produit primaire de la réaction. À 750°C l'enthalpie libre de Gibbs de la réaction est de -1,57 Kcal/mole:

$$C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2 \quad (1.14)$$

Ce qui représente un rapport éthylène/éthane de 2.9 à l'équilibre. En présence d'oxygène on peut avoir

$$C_2H_6\,\frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2O \quad (1.15)$$

Cette réaction est thermodynamiquement plus favorisée, avec une enthalpie libre de Gibbs de -47.4 Kcal/mole à 750°C. Cependant la présence d'oxygène conduira à une oxydation totale de l'éthane et/ou éthylène ce qui aura pour effet de diminuer la concentration de produits à deux atomes de carbone.

1.2 Méthodes générales d'investigation

La méthode d'évaluation de l'activité et de la sélectivité des catalyseurs pour le couplage oxydant du méthane, dépendra de l'objectif poursuivi. Dans le cas où l'intérêt premier est une meilleure compréhension du mécanisme réactionnel ou une étude comparative du potentiel de divers catalyseurs, on utilisera une procédure qui permettra d'éliminer les réactions secondaires non-sélectives. Ceci est réalisé en utilisant un mode de fonctionnement pulsé où les réactifs (CH_4, O_2) sont mis en contact successivement avec le catalyseur en les séparant par un pulse d'un gaz inerte tel qu'illustré par la figure 1.3

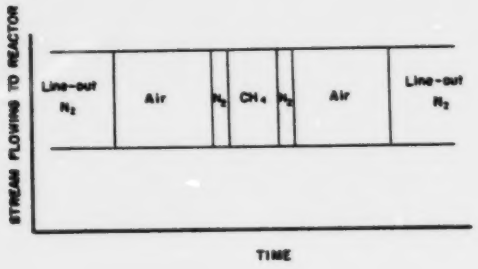


Figure 1.3: Fonctionnement en alimentation pulsée. (Tirée de la ref. 11).

Bien que ce mode de fonctionnement élimine les réactions secondaires en phase gazeuse entre le méthane et l'oxygène puisqu'ils ne viennent pas en contact, il est cependant nécessaire que le catalyseur *"emmagasine"* une certaine quantité d'oxygène pour la durée du pulse d'azote. La première étude publiée sur le couplage oxydant du méthane en 1982 par Keller et Bhasin [11] a utilisé cette approche pour évaluer l'activité d'un certain nombre d'oxydes supportés sur de l'alumine alpha. Un brevet décerné à Jones, Leonard et Sofranko [12] est inspiré d'une procédure comparable soit un processus redox effectué dans deux réacteurs séparés, un pour le couplage, *i.e.* impliquant la réduction, et un pour la réoxidation du catalyseur. Le catalyseur serait permuté d'un réacteur à l'autre. La difficulté avec un tel procédé est que pour le type de catalyseur utilisé, seulement un faible pourcentage de l'oxygène présent est utilisable, ce qui entraînerait le transfert d'un volume imposant de catalyseur par unité d'éthylène produit.

L'autre approche pour l'évaluation d'activité catalytique est d'utiliser un mélange méthane-air ou méthane-oxygène-gaz inerte. La présence d'un gaz inerte permet également d'éviter les réactions secondaires en phase gazeuse. Cependant dans une optique d'industrialisation, la présence d'un gaz inerte (N_2) conduirait à une dilution du méthane si un recyclage est nécessaire afin d'avoir un taux de conversion suffisamment élevé. Dans un tel cas l'utilisation d'oxygène pur comme oxydant serait préférable. Certaines études ont également préconisé l'emploi de protoxyde d'azote (N_2O) comme réactif oxydant cependant à cause du coût de fabrication élevé de ce produit son utilisation à grande échelle n'est pas envisageable.

1.3 Caractéristiques des mélanges méthane-oxygène

Comme on le sait, les mélanges méthane-oxygène ou méthane-air sont inflammables. Cependant il existe une zone de concentration où le mélange n'est pas explosif. Ceci est illustré à la figure 1.4 tirée de [13].

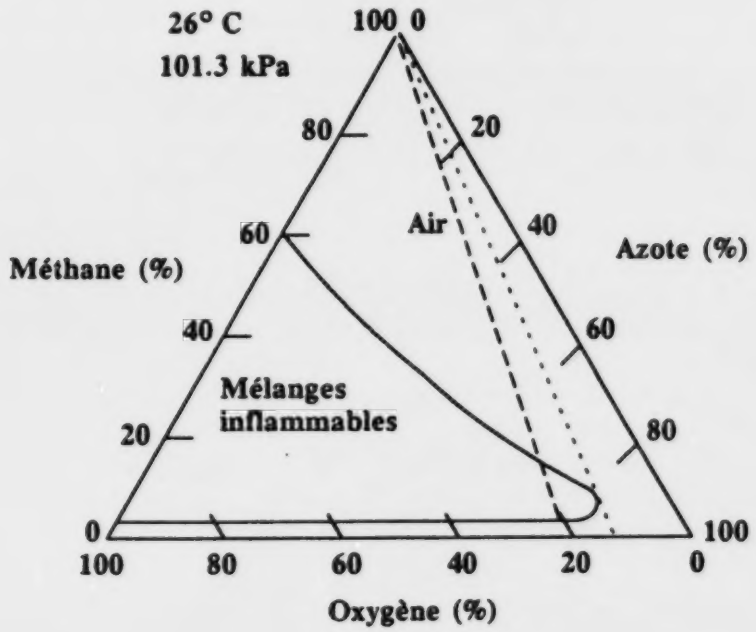


Figure 1.4: Diagramme d'inflammabilité pour un système gazeux méthane-oxygène-azote. (Tirée de la référence 13)

Sur ce diagramme triangulaire, l'arète de gauche représente un mélange méthane-oxygène. On remarque qu'un mélange contenant moins de 5,1% de méthane ou plus de 61% de méthane est ininflammable. En plus, la présence d'un diluant (N_2 ou autre) conduit à un rétrécissement progressif de la zone d'inflammabilité. Si l'air est utilisé les limites d'inflammabilité seront de 5.3% et 14% de méthane pour les limites inférieure et supérieure.

La figure 1.5 illustre les effets de la température et de la pression sur la zone d'inflammabilité d'un mélange méthane-air.

On peut remarquer qu'une augmentation de la température ou de la

pression aura pour effet d'agrandir la zone explosive. Ces considérations sont d'autant plus importantes que la température d'autoallumage d'un mélange méthane-air est de 570°C. Comme la température de la réaction pour le couplage oxydant est supérieure à celle-ci, un mélange dans la zone d'inflammabilité exploserait donc immédiatement dans les conditions d'opération. Il est donc impératif de maintenir le pourcentage d'oxygène suffisamment faible pour éviter tout risque d'explosion. Mulgava *et al.* [14] ont reporté qu'à 750°C la concentration maximale d'oxygène serait de 33 pourcent.

1.4 Objectif du programme de recherche

L'objectif général du programme de recherche est d'étudier un procédé pour la valorisation du gaz naturel. Ceci consiste à déterminer le potentiel d'utilisation de catalyseurs à base d'oxydes partiellement réductibles pour la conversion du méthane, principal constituant du gaz naturel, en éthane et éthylène. Un deuxième objectif est de déterminer s'il est possible d'opérer un réacteur à lit fixe avec une alimentation d'un mélange méthane-oxygène comparativement à une alimentation pulsée ou le méthane et l'oxygène seraient séparés par un gaz inerte.

Dans une première étape un survol de divers catalyseurs est effectué en réacteur pulsé afin de déterminer leur activité et leur sélectivité relative.

La deuxième étape consiste à évaluer les performances en alimentation mixte (méthane-oxygène) des catalyseurs trouvés les plus actifs en mode pulsé. Une optimisation des conditions d'opérations en alimentation mixte est également effectuée. Parmi les conditions optimisées il y a: la température, le pourcentage d'oxygène et le débit. Différents paramètres sont également analysés soit: le choix de l'alcalin (Li, Na, K), sa concentration optimale, l'effet de l'addition de rhodium, l'effet de la présence de CO_2 ainsi que l'effet de l'utilisation du gaz naturel tel que vendu commercialement. En plus, une analyse détaillée du catalyseur LiPb-Pr_6O_{11} est effectuée.

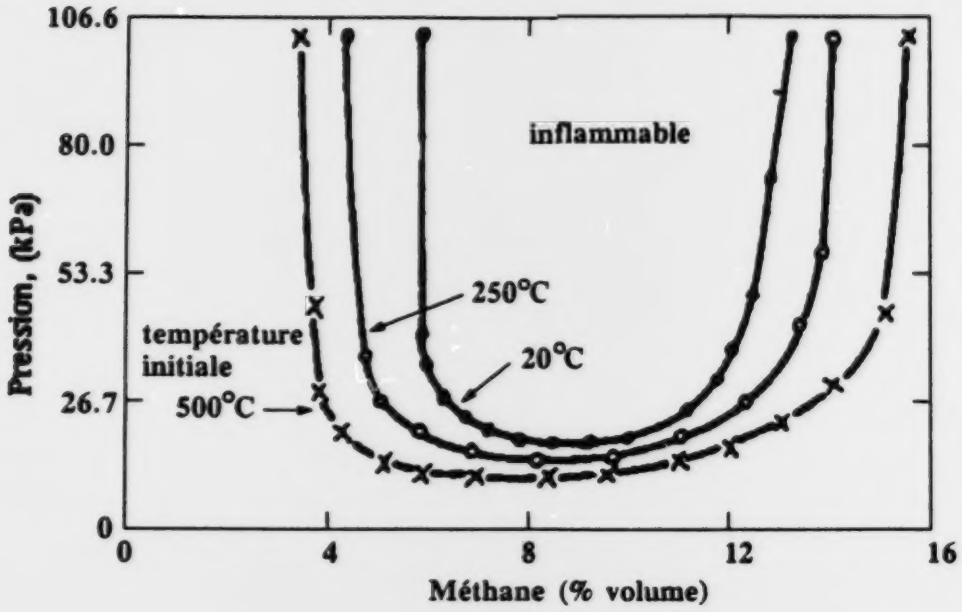


Figure 1.5: Influence de la pression et de la température sur l'inflammabilité d'un mélange méthane-air méthane-air-azote (Tirée de la référence 13).

Chapitre 2

Procédures expérimentales

2.1 Préparation des catalyseurs

Les catalyseurs sont préparés en deux étapes successives. La première étape est la préparation de l'oxyde de terre-rare (La_2O_3, CeO_2, Pr_6O_{11} et SM_2O_3) par calcination à 800°C du nitrate correspondant durant 16 heures (1 nuit). Un creuset d'alumine pure à 99.8% est utilisé pour la calcination (Fisher catalogue #12-220C). Les autres supports (SiO_2, Al_2O_3 et MgO) furent achetés déjà préparés et utilisés directement (se référer à l'annexe B pour la provenance des différents produits).

Le catalyseurs est alors préparé en plusieurs étapes:

- peser l'alcalin (Li_2CO_3) et dissoudre dans 50 ml d'eau déionisée (solution I)
- peser le $Pb(NO_3)_2$ ou le $Mn(NO_3)_2$ et ajouter à la solution I
- peser le support (La_2O_2, CeO_2, Pr_6O_{11} et SM_2O_3, SiO_2, Al_2O_3 ou MgO) et ajouter à la solution I
- bien agiter
- évaporer à sec, lentement, sur une plaque chauffante (éviter d'amener à ébullition)
- mettre à l'étuve (140°C) pendant 3 heures
- broyer

- mettre au four (800°C une nuit (16 heures)
- broyer

Les poids initial de chacun des constituant est choisi de façon à obtenir une composition de 5% en poids de Li_2O, 20% en poids de PbO ou MnO_2 et 75% en poids de CeO_2, La_2O_3, Sm_2O_3, Pr_6O_{11}, MgO, SiO_2 ou Al_2O_3.

Exemple:

Pour la préparation de 5 grammes de catalyseur 5% Li_2O, 20% PbO, 75% Pr_6O_{11} des poids de: 0.618 g de Li_2CO_3 1.484 g de $Pb(NO_3)_2$ et 3.75 g de Pr_6O_{11} seront utilisés.

2.2 Détermination de l'activité en réacteur pulsé

Le montage est illustré à la figure 2.1. Le débit des trois gaz (méthane, air, azote) est contrôlé à l'aide de débit-mètres électroniques. Trois valves bi-directionnelles permettent de choisir un des trois gaz pour l'alimentation du réacteur. Le réacteur est constitué d'un tube de quartz de 10 mm de diamètre. Le chromatographe (HP.5890A) est en ligne avec le réacteur et est muni d'une valve d'échantillonnage automatique. Le montage est ainsi entièrement automatisé ce qui permet de faire des essais sur plusieurs heures avec un minimum d'intervention manuelle.

Un système de prélèvement qui consiste en une valve à 16 positions de Valco, permet de prélever 15 échantillons gazeux et de les conserver pour analyse ultérieure. Ceci est nécessaire lorsque le temps écoulé entre chacun des prélèvements est trop court pour permettre une analyse chromatographique entre chaque prélèvement. Ce système permet notamment de suivre le comportement d'un catalyseur durant les premières minutes de mise en contact avec le méthane. Un résultat typique obtenu avec ce système est présenté sur la figure 2.2. Comme on peut le voir sur le graphique, le taux de conversion passe par un maximum qui se situe vers deux minutes après l'introduction du méthane. Il est important de noter que le temps où l'on observe le maximum de conversion est fonction du débit gazeux et du volume mort du réacteur. Ces paramètres doivent donc demeurer constants d'une expérience à l'autre; on verra lors de la présentation des résultats les inconvénients d'une telle procédure.

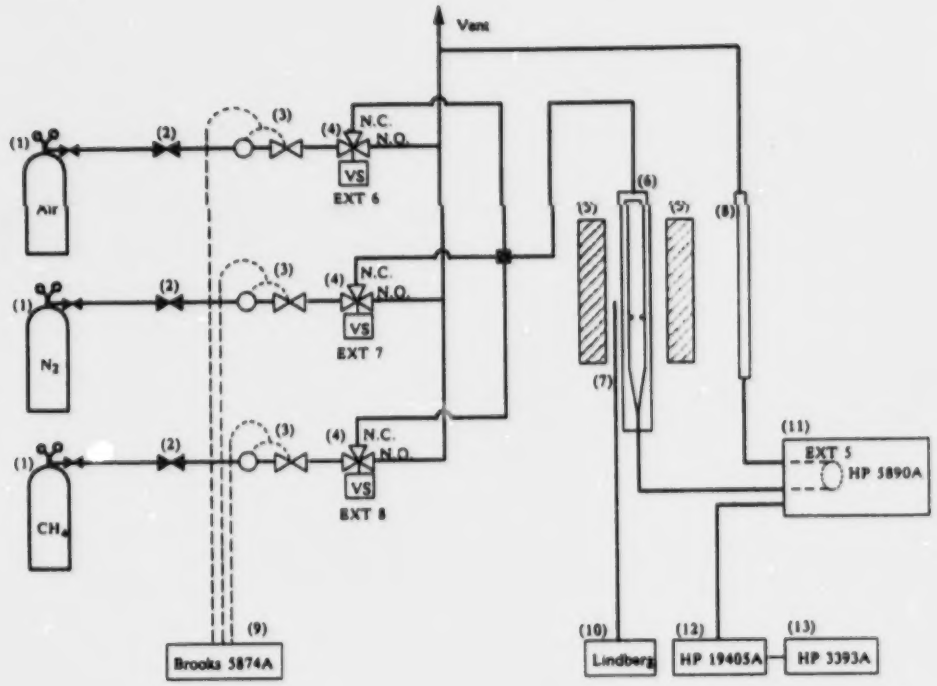


Figure 2.1: Schéma du montage du réacteur à alimentation pulsée.

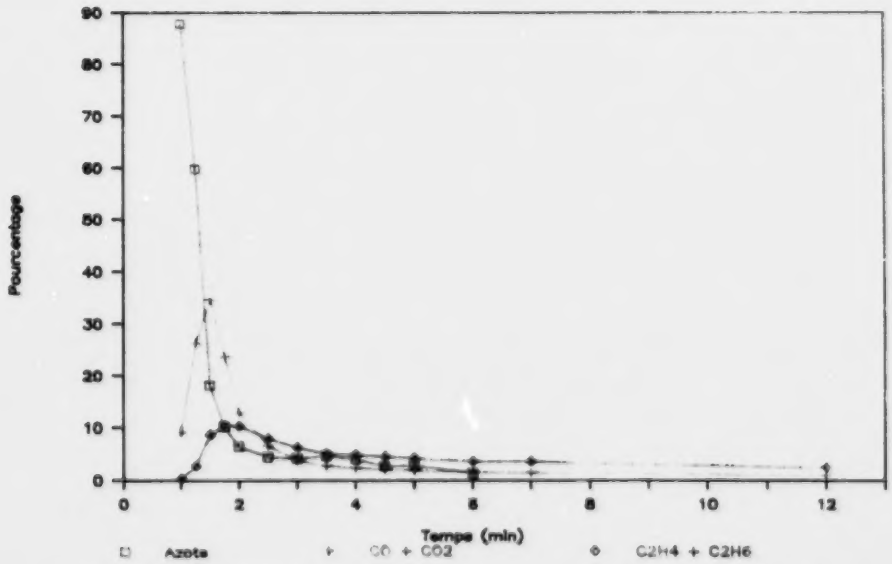


Figure 2.2: Résultats typiques obtenus en réacteur à alimentation pulsée.

Les cycles utilisés en réacteur pulsé ont une durée totale de 62 minutes et sont divisés comme suit: 20 minutes d'azote, 20 minutes d'air, 20 minutes d'azote et deux minutes de méthane. L'activité reportée est celle observée à la fin des deux minutes de méthane et représente donc l'activité maximale du catalyseur (référence à la figure 2.2).

Étant donné que la concentration d'azote dans la boucle est très élevée lors du premier prélèvement et que celle-ci diminue graduellement on doit donc en tenir compte lors de l'évaluation du pourcentage de conversion. Le pourcentage de conversion pour un produit Ci ou i est le nombre d'atome de carbone est donné par:

$$X_{Ci} = \frac{[Ci] \times i}{100 - [N_2]} 100$$

2.3 Détermination de l'activité en réacteur continu

Un schéma du montage utilisé pour l'évaluation de l'activité catalytique en mode continu est présenté sur la figure 2.3. Une valve d'échantillonnage automatique permet de faire des analyses nécessaires afin de suivre l'activité en fonction du temps.

2.3.1 L'analyse chromatographique

La calibration du signal chromatographique est effectuée à l'aide du mélange standard. Un facteur de réponse (Fr) est ainsi déterminé et le % molaire est alors obtenue directement par:

$$\% \text{ molaire} = \text{Intégration} \times \text{Fr.} \tag{2.1}$$

2.3.2 Calcul du taux de conversion du méthane

La détermination du % de méthane converti est effectuée en tenant compte de la perte de volume gazeux occasionnée lors de la condensation de l'eau formée au cours de la réaction en plus de la légère perte de volume lors de la synthèse d'éthane (équation 2.3)

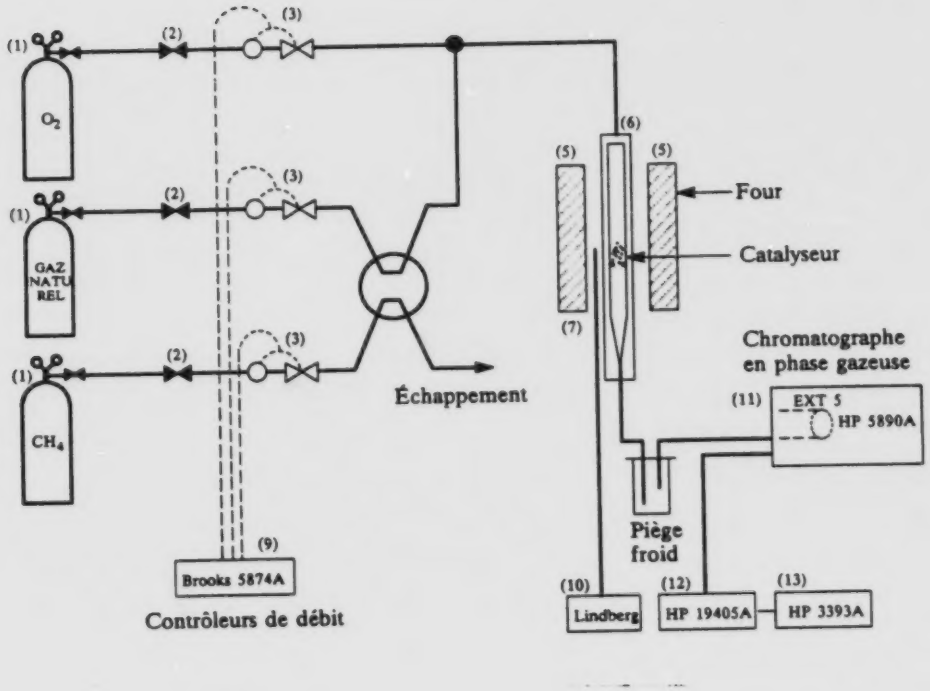


Figure 2.3: Schéma du montage du réacteur à alimentation mixte.

Évaluation de la perte de volume

Considérant les trois équations suivantes:

$$CH_4 + 2O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2O \tag{2.2}$$

$$CH_4 + 1/4O_2 \rightleftharpoons 1/2C_2H_6 + 1/2H_2O \tag{2.3}$$

$$CH_4 + 1/2O_2 \rightleftharpoons 1/2C_2H_4 + H_2O \tag{2.4}$$

Il est possible d'évaluer la fraction molaire d'eau formée au cours de la réaction à partir des concentrations de CO_2, C_2H_4 et C_2H_6. Comme 2 moles d'eau sont formées par mole du CO_2, 1 mole d'eau par mole de C_2H_6 et 2 moles d'eau par mole de C_2H_4 en plus d'une perte de volume associée à la

formation d'éthane soit l'équivalent de 0.5 mole par mole d'éthane formée on obtient:

$$\Delta v = \frac{100}{2 \times (CO_2 + C_2H_4) + 1.5 \times [C_2H_6]} \tag{2.5}$$

Le pourcentage de conversion est alors évalué à l'aide de l'équation suivante:

$$\% \text{ Conversion} = \frac{100\,((([C_2H_4] + [C_2H_6]) \times 2) + [CO_2]) \times \Delta v}{[CH_4]} \tag{2.6}$$

La sélectivité est évaluée d'après:

$$\% \; S_{C2} = \frac{\sum 2[C_2] \times 100}{\sum N[C_N]} \tag{2.7}$$

$[C_N]$ = concentration molaire du produit C ayant n atomes de carbone.

Le rendement est:

$$\% \text{ rendement} = \% \text{ Conversion} \frac{\% \text{ Sélectivité}}{100} \tag{2.8}$$

Le rapport en éthylène/éthane:

$$R_{=/-} = [C_2H_4] / [C_2H_6]. \tag{2.9}$$

Chapitre 3

Analyses des catalyseurs

3.1 Analyses thermogravimétriques

Les figures 3.1 à 3.7 représentent l'analyse thermogravimétrique de la calcination dans l'air de différents sels qui furent utilisés lors de la préparation des catalyseurs. L'état initial et l'état final peuvent être décrits par les équations suivantes:

$$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O \xrightarrow[Air]{T} LaO_{1.5} \tag{3.1}$$

$$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O \xrightarrow[Air]{T} CeO_2 \tag{3.2}$$

$$Pr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O \xrightarrow[Air]{T} PrO_2 \tag{3.3}$$

$$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O \xrightarrow[Air]{T} SmO_{1.5} \tag{3.4}$$

$$Pb(NO_3)_2 \xrightarrow[Air]{T} PbO \tag{3.5}$$

$$Li_2CO_3 \xrightarrow[Air]{T} Li_2O \tag{3.6}$$

$$MnCl_2 \cdot 4H_2O \xrightarrow[Air]{T} MnO_2 \tag{3.7}$$

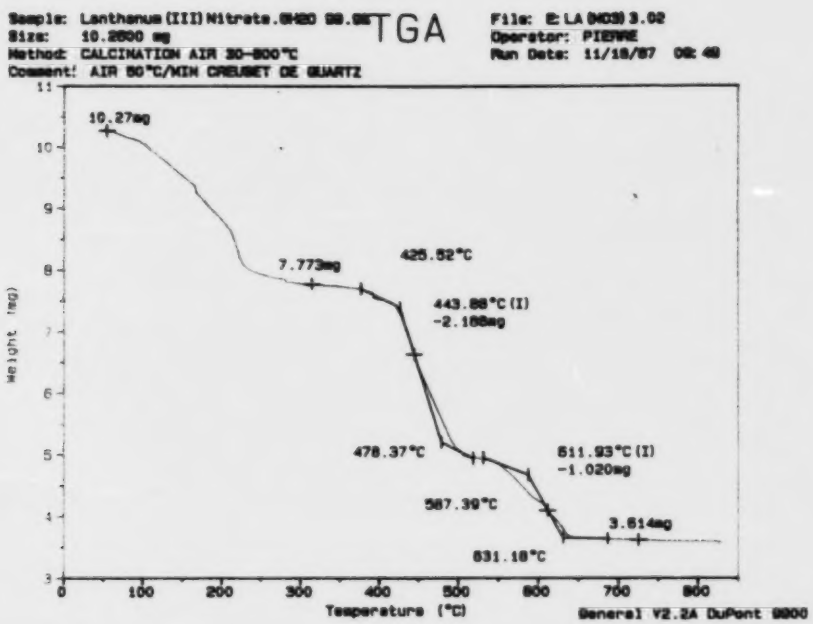


Figure 3.1: Effet d'un traitement thermique sur un échantillon de $La\,(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$ sous air.

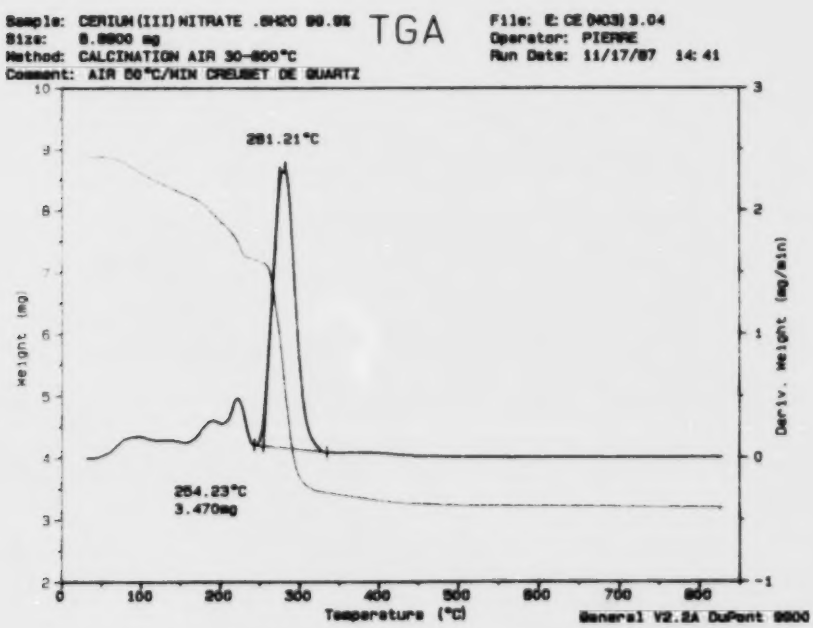


Figure 3.2: Effet d'un traitement thermique sur un échantillon de $Ce\,(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$ sous air.

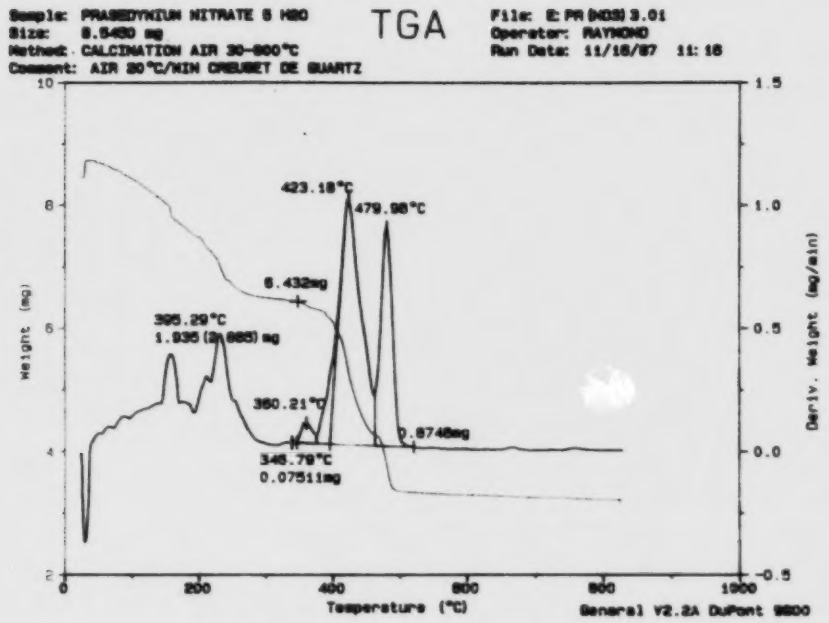


Figure 3.3: Effet d'un traitement thermique sur un échantillon de $Pr(NO_3)_4 \cdot 5\,H_2O$ sous air.

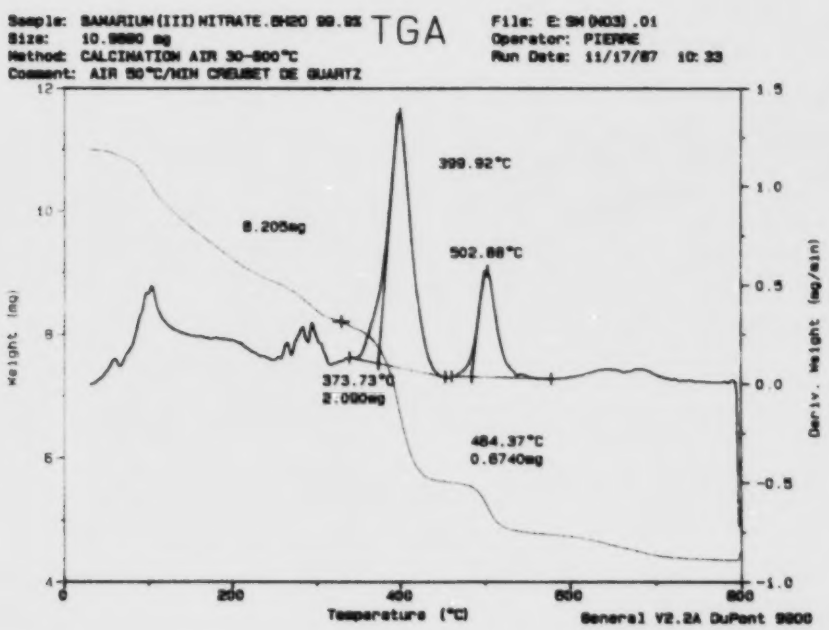


Figure 3.4: Effet d'un traitement thermique sur un échantillon de $Sm(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$ sous air.

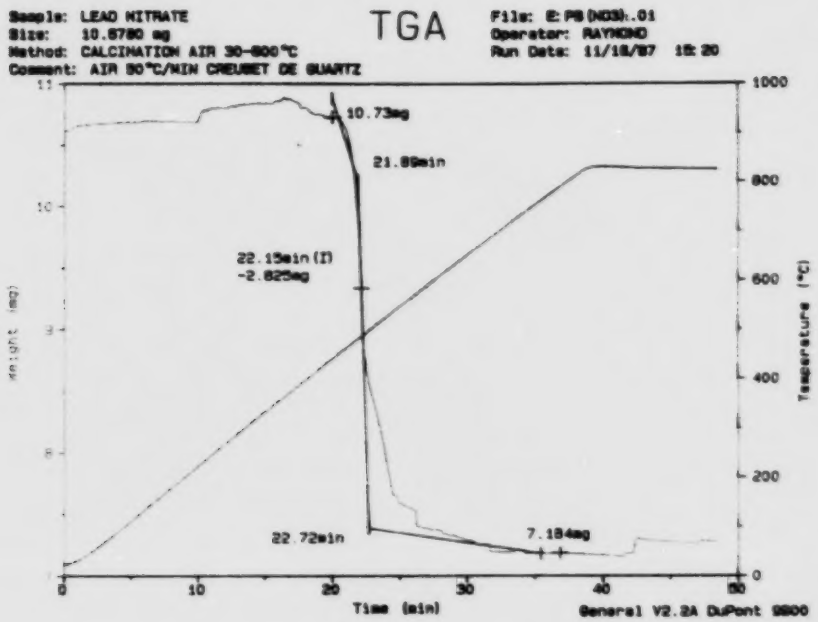


Figure 3.5: Effet d'un traitement thermique sur un échantillon de $Pb(NO_3)_2$ sous air.

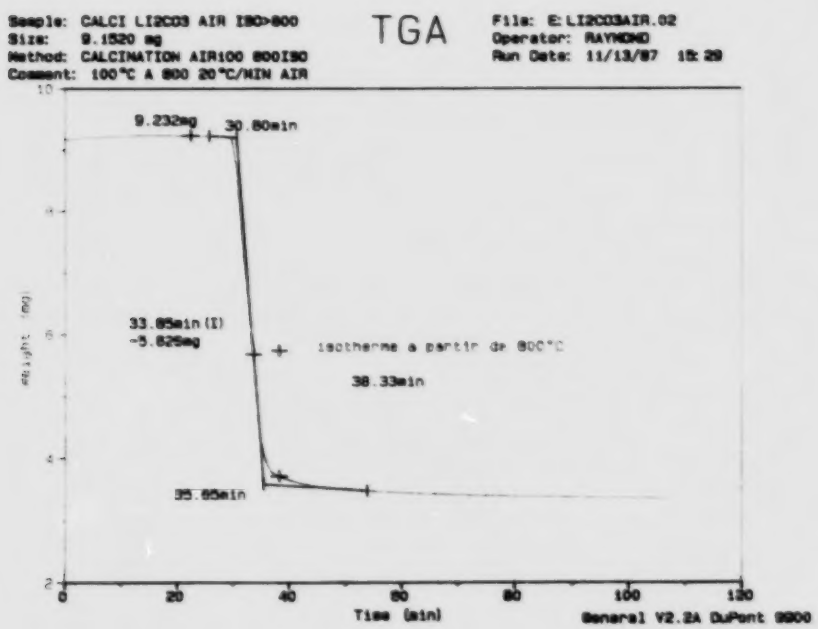


Figure 3.6: Effet d'un traitement thermique sur un échantillon de Li_2CO_3 sous air.

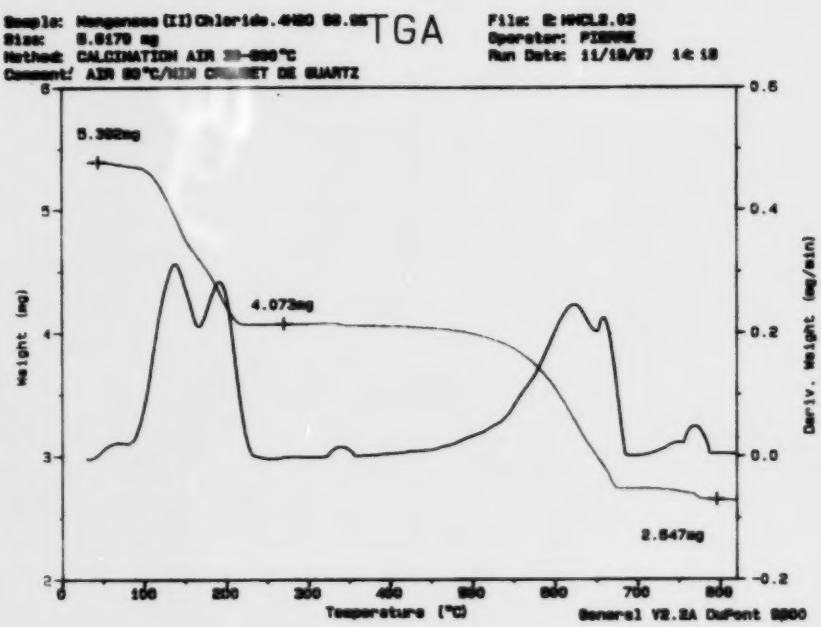


Figure 3.7: Effet d'un traitement thermique sur un échantillon de $MnC\ell_2 \cdot 4H_2O$ sous air.

Le tableau 3.1 montre la perte des poids théorique pour chacune des équations ainsi que la valeur expérimentale obtenue.

Tableau 3.1: Résultats de la calcination à l'air de différents sels

Produit initial	Δ W théorique %	Δ W expérimentale %
$La(NO_3) \cdot 6H_2O$	62.4	64.8
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	60.3	60.9
$Pr(NO_3) \cdot 5H_2O$	65.5	61.0
$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	60.8	60.3
$Pb(NO_3)_2$	32.3	33.0
Li_2CO_3	59.6	60.9
$MnC\ell_2 \cdot 4H_2O$	56.0	51.0

Ces résultats montrent que lors d'une calcination à une température de 800°C dans l'air, il y aura formation de l'oxyde correspondant.

3.2 Analyses par absorption atomique de la composition des catalyseurs (Effet du sel de départ sur la composition finale du catalyseur.)

Le tableau 3.2 résume les résultats d'analyses élémentaires effectuées par absorption atomique sur différents catalyseurs immédiatement après leur préparation. Ces catalyseurs avaient été préparés à partir de $NaC\ell$, $MnC\ell_2 \cdot 4H_2O$ et de $PbC\ell_2$. Comme on peut le remarquer dans le cas des catalyseurs au plomb, une très grande variation de la teneur en plomb est observée selon le support utilisé. Par contre en ce qui concerne les catalyseurs au manganèse, la teneur en MnO_2 est très comparable d'un catalyseur à l'autre et est très près de la valeur attendue (20% MnO_2).

L'utilisation de chlorure de sodium quant à lui ne pose pas de problème. On peut cependant noter que de façon générale les valeurs déterminées par l'analyse par absorption atomique sont plus faibles que la valeur attendue (5% Na_2O).

À partir de ces résultats, le nitrate de plomb fut utilisé au lieu du chlorure de plomb tel que prévu initialement.

En plus, le carbonate de lithium fut substitué au chlorure de sodium étant donné que plusieurs études concluent que le lithium est un meilleur promoteur que le sodium. Il faut cependant noter qu'il n'y a pas de consensus à ce sujet dans la littérature.

Le tableau 3.3 illustre les résultats d'analyses effectuées sur différents catalyseurs préparés à partir de carbonate de lithium et de nitrate de blomb. Les résultats montrent que l'utilisation de nitrate de plomb conduit à une teneur en PbO s'approchant de la valeur attendue (20% PbO). La concentration d'oxyde de lithium est également comparable d'un catalyseur à l'autre bien que la valeur soit légèrement en deça de la valeur attendue soit une valeur moyenne de 3.5% au lieu de 5% en Li_2O.

Table 3.2: Analyse élémentaires de catalyseurs préparés à partir de $PbC\ell_2$, $MnC\ell_2$ et $NaC\ell$

Catalyseur	% NaO_2	% MnO_2	% PbO
$NaPbLa_2O_3$	3,0		17,5
	3,3		17,4
	3,1		17,4
$NaPbSm_2O_3$	3,8		8,6
	3,7		8,6
	3,7		8.6
$NaPbPr_6O_{11}$	3,6		11,6
	3,9		12,2
	3,6		11,2
$NaPbCeO_2$	4,6		1,5
	4,6		1,5
	4,4		1,5
$NaMnLa_2O_3$	4,0	18,4	
	3,8	18,8	
	4,0	18.7	
$NaMnPr_6O_{11}$	3,8	18,8	
	4,0	18,6	
	3,8	18.6	
$NaMnSm_2O_3$	3,8	18,9	
	4,0	18,6	
	3,8	18.8	
$NaMnCeO_2$	4,5	17,8	
	4,7	17,9	
	5,1	18.2	

Table 3.3: Analyse élémentaires de catalyseurs préparés à partir de Li_2CO_3 et $Pb(NO_3)_2$

Catalyseur	% LiO_2	% PbO
$LiPbLa_2O_3$	3,7	19,8
	3,7	19,6
	3,7	19,6
$LiPbSm_2O_3$	3,4	19,0
	3,4	18,9
	3,4	17,5
$LiPbPr_6O_{11}$	3,5	19,5
	3,6	19,5
	3,6	19,6

3.3 Détermination de la surface spécifique

Le tableau 3.4 donne les résultats de la détermination de la surface spécifique des différents supports utilisés ainsi que des divers catalyseurs. Le chiffre à la fin de l'identification du catalyseurs indique le numéro de la préparation. Ainsi $LiPbPr_6O_{11}$-3 indique la troisième préparation du catalyseur $LiPbPr_6O_{11}$.

La détermination de la surface spécifique fut effectuée sur un appareil Quantasorb par adsorption d'azote.

L'ensemble des catalyseurs ont une surface spécifique de moins de 5 m^2/g à l'exception du PbO - Pr_6O_{11} et du K-Pb-Pr_6O_{11}.

Table 3.4: Surface spécifique des supports seuls et des divers catalyseurs

Catalyseur	Surface spécifique m^2/S g
$La_2\ O_3$	3.8
$Ce\ O_2$	6.9
$Sm_2\ O_3$	1.7
$Pr_6\ O_{11}$	1.7
MgO (ROC/RIC)	20
$A\ell_2\ O_3$	155
$Si\ O_2$	607
$LiMnSn_2\ O_3$	1.2
$LiMn\ Pr_6\ O_{11}$	0.8
$LiMn\ Pr_6\ O_{11}$-Rh	0.8
LiMnMgO	4.9
$Li\ Pb\ Pr_6\ O_{11}$-3	1.6
$Li\ Pb\ Pr_6\ O_{11}$-4	1.6
$Li\ Pb\ Pr_6\ O_{11}$-5	1.9
$Li\ Pb\ Pr_6\ O_{11}$-6	0.4
$Li\ Pr_6\ O_{11}$	3.7
$Li\ Pb\ Pr_6\ O_{11}$-Rh	2.7
$Na\ Pb\ Pr_6\ O_{11}$	5.5
$K\text{-}Pb\ Pr_6\ O_{11}$	8.4
$Li\ Pb\ Sm_2\ O_3$	1.34
$PbO\text{-}Pr_6\ O_{11}$	8.9

Chapitre 4

Résultats en mode pulsé

4.1 Objectif

Un des objectifs visés par l'étude des catalyseurs en mode pulsé est de déterminer parmi la série de catalyseurs proposés, lesquels sont les plus aptes à emmagasiner de l'oxygène nécessaire pour le couplage oxydant du méthane. L'hypothèse de travail étant que les catalyseurs possédant une quantité d'oxygène labile plus grande serait plus actif pour la conversion du méthane. Ce mode de fonctionnement avait aussi l'avantage d'éliminer le risque de réactions secondaires en phase gazeuse entre le méthane et l'oxygène puisque dans ce mode de fonctionnement les deux gaz sont séparés par un pulse d'azote. En plus, ce mode de fonctionnement permet d'identifier les catalyseurs susceptibles de fonctionner dans des réacteurs où la réaction avec le méthane et celle avec l'oxygène seraient réalisées dans deux réacteurs séparés avec inversion périodique de l'alimentation tel que déjà proposé par Jones *et al.* [28].

Cependant, l'extrapolation des résultats en mode pulsé à un mode de fonctionnement en continu avec l'alimentation d'un mélange méthane oxygène doit se faire avec précaution car un catalyseur possédant peu d'oxygène labile serait peu actif en mode pulsé, cependant en alimentation mixte (méthane-oxygène) si la cinétique de la réaction avec l'oxygène est très rapide, le catalyseur pourrait bien être très actif pour la conversion du méthane.

Du point de vue de la sélectivité des catalyseurs, on a généralement retrouvé des classements comparables pour les deux modes de fonctionnement.

De façon générale les résultats reportés au cours de ce travail pour un

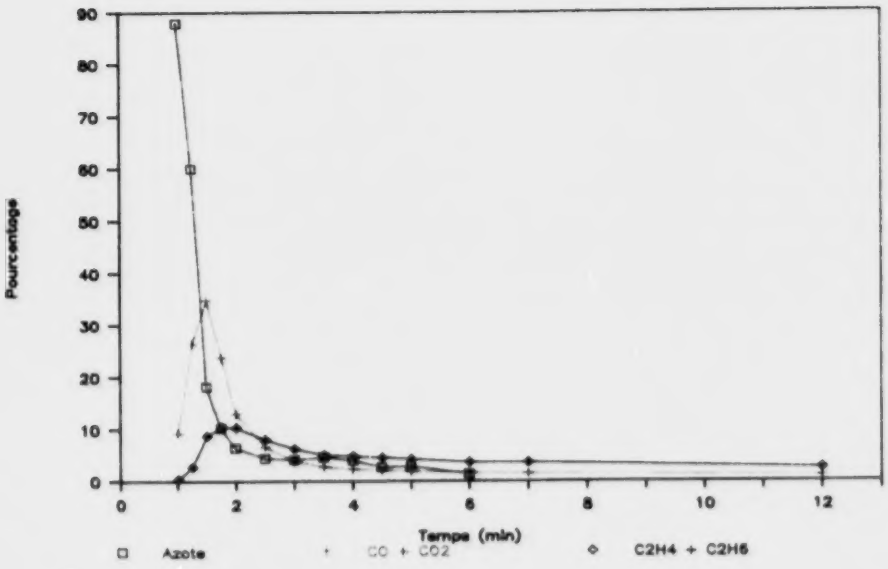


Figure 4.1: Comportement typique d'un catalyseur à 750°C mis en contact avec un pulse de méthane.

fonctionnement en mode pulsé sont ceux observés deux minutes après l'introduction du méthane. Cette procédure fut adoptée afin de permettre un survol rapide de l'ensemble des catalyseurs. La figure 4.1 illustre le comportement typique d'un catalyseur lorsque mis en contact avec du méthane pur. Le catalyseur avait été préalablement oxydé à l'air et purgé avec de l'azote.

La concentration d'azote est initialement élevée et diminue rapidement, le méthane quant à lui suit un profil inverse (absent de la figure) alors que la concentration des différents produits passe par un maximum et tend vers zéro après 12 minutes. Les résultats reportés après deux minutes sont donc situés un peu après le maximum observé.

Idéalement l'activité d'un catalyseur devrait être l'intégrale de l'aire sous la courbe cependant comme la majeure partie des produits est obtenue sur

deux minutes et que l'analyse des produits par chromatographie en phase gazeuse prend une quinzaine de minutes, les gaz doivent être prélevés pour analyse ultérieure. Si en plus on désire suivre l'activité avec le temps, une telle procédure ne pouvait être réalisée à l'intérieur des délais prévus au cours de ce projet.

Cependant, des essais furent réalisés afin de vérifier si le profil de réactivité est comparable d'un catalyseur à l'autre . La figure 4.2 montre la variation de la concentration en éthane et éthylène obtenu pour cinq catalyseurs différents soit: 5 w% Na-20 w% Mn-Pr_6O_{11}, 7.5 w% Na-20 w% Mn-Pr_6O_{11}, 10 w% Na-20 w% Mn-Pr_6O_{11}, 15 w% Na-20 w% Mn-Pr_6O_{11} et 20 w% Na-20 w% Mn-Pr_6O_{11}.

Les résultats illustrent une variation de la concentration des C_2 comparable cependant, on peut observer un léger décalage. À deux minutes on se situe dans tous les cas sur la même portion de la courbe.

Cependant, si l'on se réfère à la figure 4.3 qui représente les résultats obtenus sur 5% Li-20% Pb-Pr_6O_{11}, on remarque que le catalyseur est actif sur un temps plus long et que le pourcentage en éthane et éthylène est plus élevé.

Lorsque les résultats sont reportés en terme d'activité pour un catalyseur à un temps donné, soit après deux minutes de contact avec le méthane, cela implique l'hypothèse que l'ensemble des catalyseurs auront essentiellement le même profil de réaction. Les résultats des figures 4.2 et 4.3 montrent que cette hypothèse sans être tout à fait exacte permet tout de même de sélectionner un catalyseur actif. Cependant, il serait préférable de connaître toute la courbe afin de s'assurer du comportement global des catalyseurs.

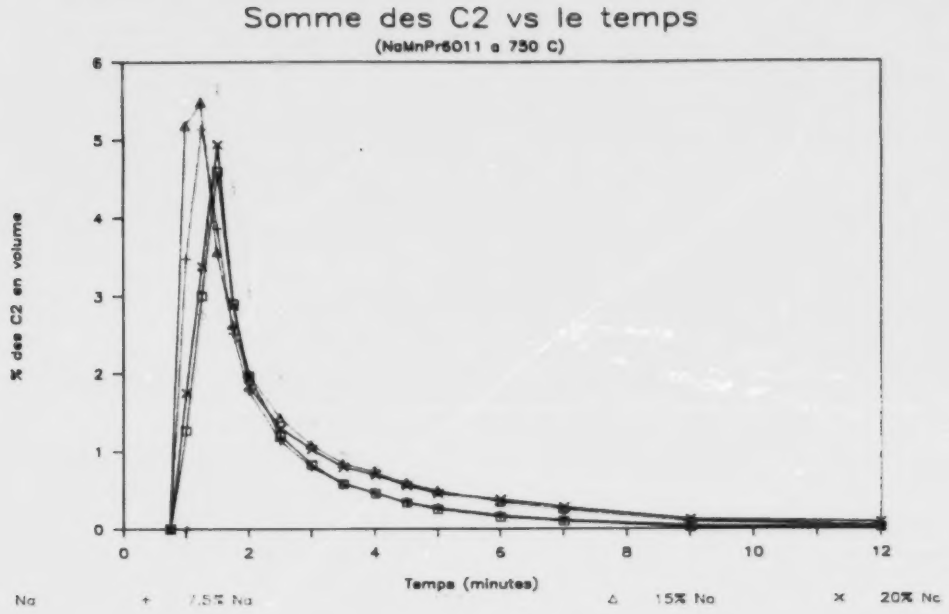


Figure 4.2: Variation de la concentration totale en éthane et éthylène durant un pulse de méthane pour cinq catalyseurs à 750°C.

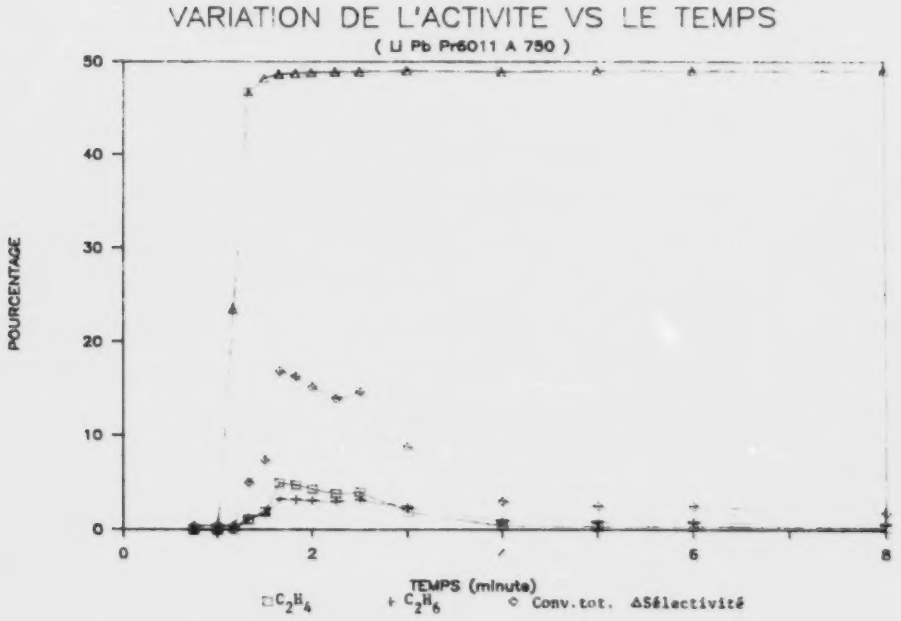


Figure 4.3: Variation de l'activité en mode pulsé du catalyseur 5 w% Li_2 0-20 w% Pb 0-75 w% Pr_6O_{11} à 750°C.

4.2 Résultats en réacteur pulsé

4.2.1 Les supports seuls

Les figures 4.4 à 4.7 illustrent schématiquement les résultats obtenus sur les supports seuls au maximum de leur activité à deux températures différentes, 750°C et 800°C. Les supports étudiés sont: La_2O_3, CeO_2, Sm_2O_3, Pr_6O_{11}, SiO_2, Al_2O_3 et MgO. Le meilleur résultat est obtenu avec le Pr_6O_{11} avec une conversion de 2% du méthane en C_2 à 750°C. Les oxydes de La et de Mg sont intermédiaires tandis que les oxydes de Al, Si et Ce produisent surtout des oxydes de carbone. L'augmentation de température à 800°C favorise essentiellement la formation des oxydes de carbone. L'oxyde de cérium montre une forte augmentation d'oxyde de carbone avec cette différence de 50°C.

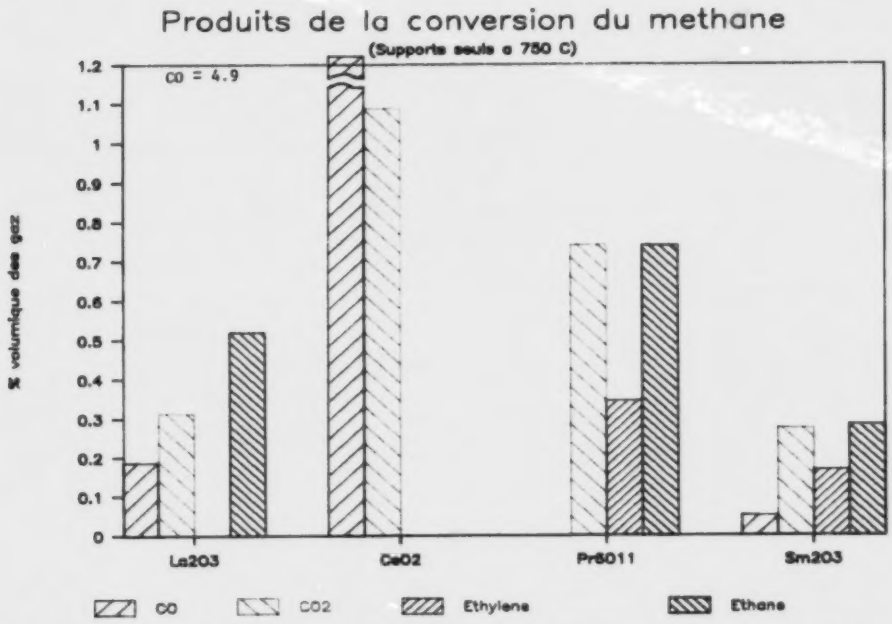


Figure 4.4: Activité des supports La_2O_3, CeO_2, Pr_6O_{11} et Sm_2O_3 à 750°C en alimentation pulsée.

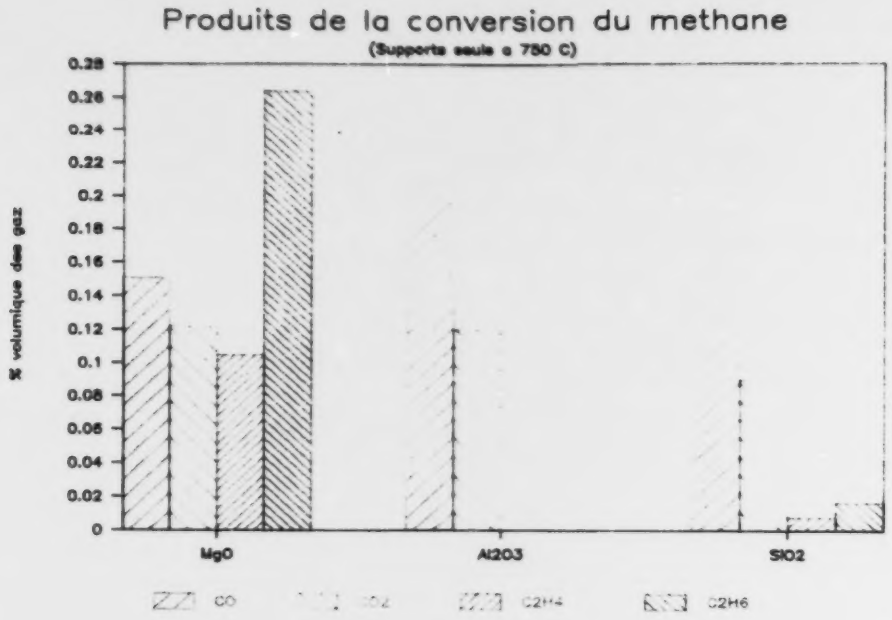


Figure 4.5: Activité des supports MgO, Al_2O_3 et SiO_2 à 750°C en alimentation pulsée.

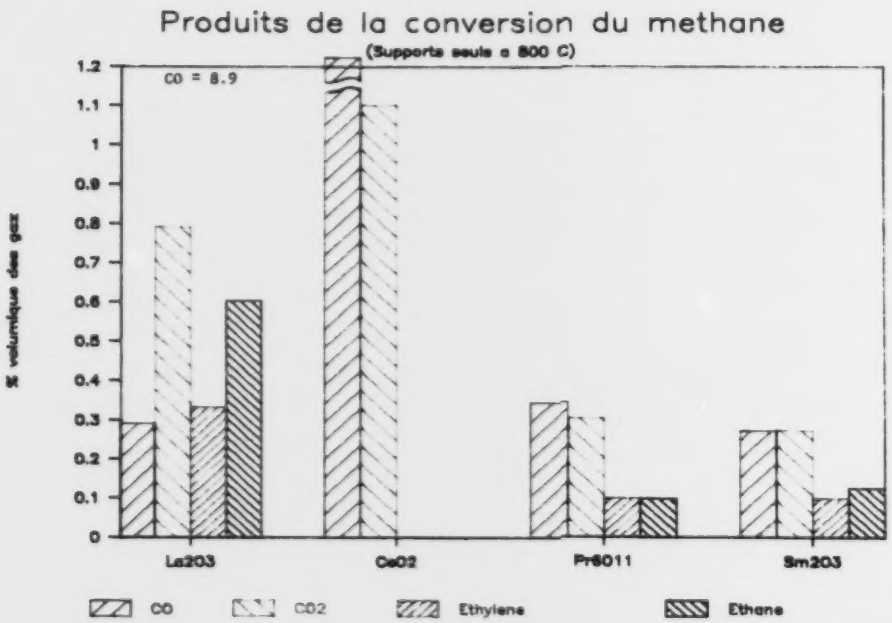


Figure 4.6: Activité des supports La_2O_3, CeO_2, Pr_6O_{11} et Sm_2O_3 à 800°C en alimentation pulsée.

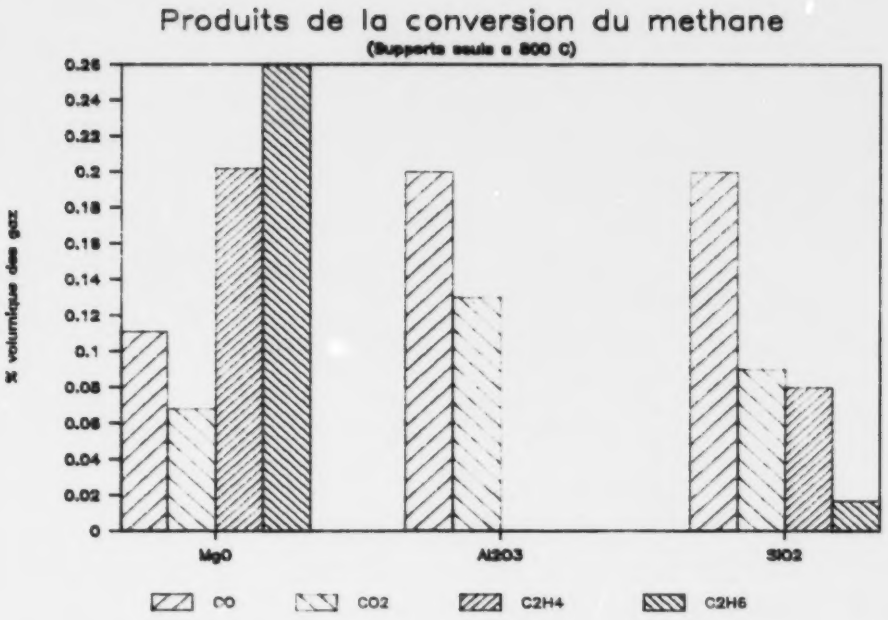


Figure 4.7: Activité des supports MgO, Al_2O_3 et SiO_2 à 800° en alimentation pulsée.

4.2.2 Les catalyseurs Na-Mn- terres-rares

Les figures 4.8 et 4.9 illustrent les résultats obtenus avec les catalyseurs suivants: $NaMnLa_2O_3$, $NaMnCeO_2$, $NaMnSm_2O_3$ et $NaMnPr_6O_{11}$ à 750°C et 800°C.

Les résultats indiquent que le catalyseur le plus actif est le $NaMnPr_6O_{11}$ avec un taux de conversion du méthane de 2,9% et une sélectivité en C_2 de 93% à 750°C. Le moins sélectif est celui supporté sur le cérium. Le catalyseur à base de Sm est le plus sélectif à 96% en C_2.

L'augmentation de température à 800°C n'apporte pas d'effet favorable pour la réaction d'intérêt. Au contraire, on observe une désactivation des catalyseurs envers la conversion en C_2 sauf dans le cas de l'oxyde de cérium qui par contre est peu sélectif.

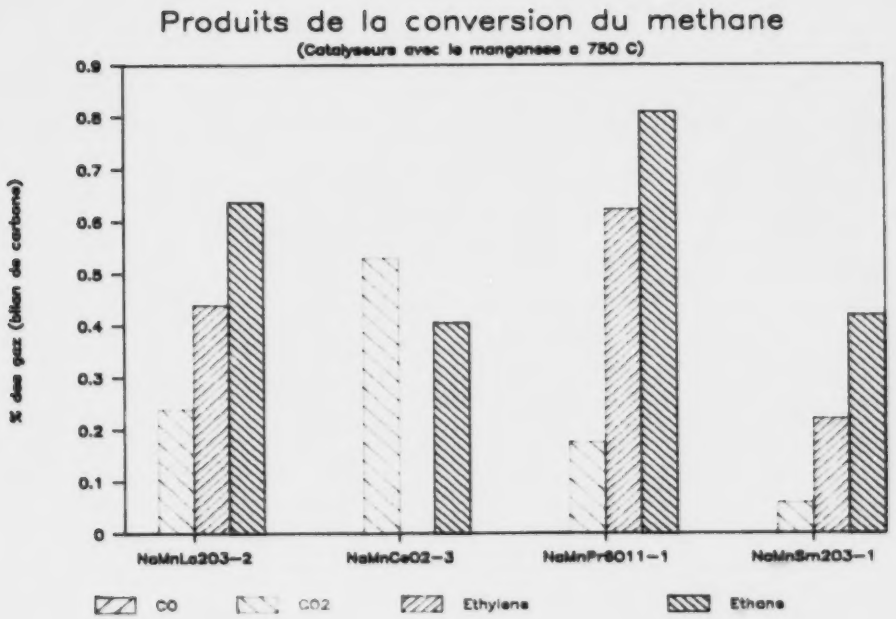


Figure 4.8: Activité des catalyseurs 5 w% Na_2O - 20 w% MnO_2 - 75 w% La_2O_3, 5 w% Na_2O - 20 w% MnO_2 - 75 w% CeO_2, 5 w% Na_2O - 20 w% MnO_2 - 20 w% Pr_6O_{11} et 5 w% Na_2O - 20 w% MnO_2 - 75w% Sm_2O_3 à 750°C.

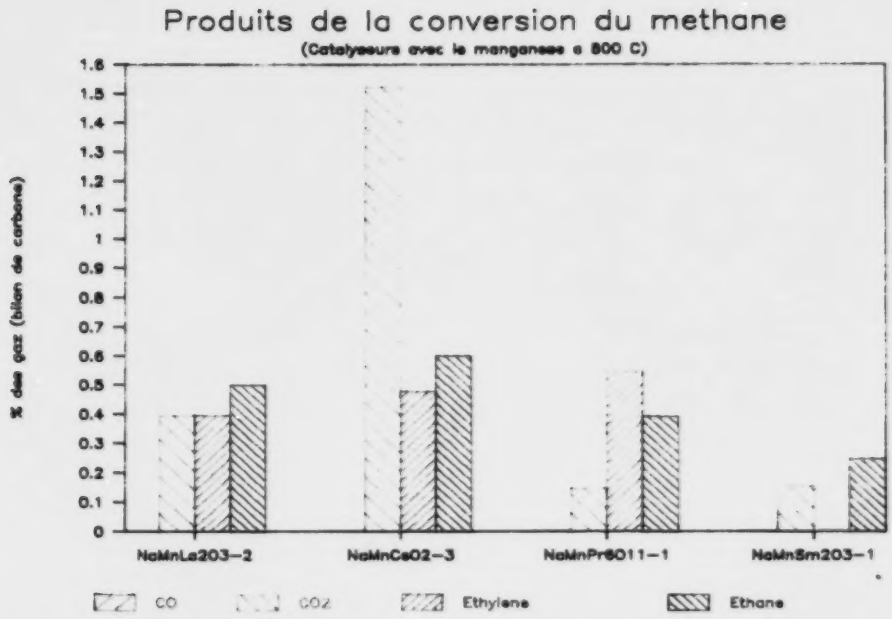


Figure 4.9: Activité des catalyseurs 5 w% Na_2O - 20 w% MnO_2 - 75 w% La_2O_3, 5 w% Na_2O - 20 w% MnO_2 - 75 w% CeO_2, 5 w% Na_2O - 20 w% MnO_2 - 20 w% Pr_6O_{11} et 5 w% Na_2O - 20 w% MnO_2 - 75w% Sm_2O_3 à 800°C.

4.2.3 Les catalyseurs Li-Mn- support

À la figure 4.10, nous présentons les résultats à 700° pour divers matériaux. De cette série, seul le catalyseur Li-Mn-MgO possède une activité intéressante pour la conversion en C_2.

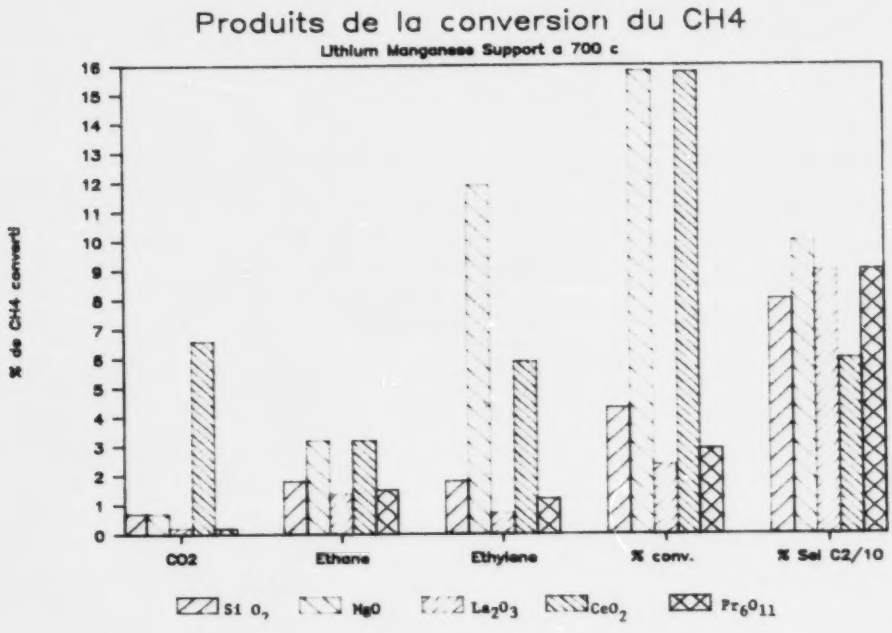


Figure 4.10: Activité des catalyseurs 5 w% Li_2O - 20 w% MnO_2 - 75 w% Supports à 700°C. Les supports sont: SiO_2, MgO, La_2O_3, CeO_2 et Pr_6O_{11}.

À 750°C, les catalyseurs à base de MgO et de Sm_2O_3 présentent une activité et sélectivité adéquates telles que montrées à la figure 4.11. À 800°C, l'activité chute pour tous les matériaux (figure 4.12). À cette température, nous assistons à l'oxydation totale du méthane.

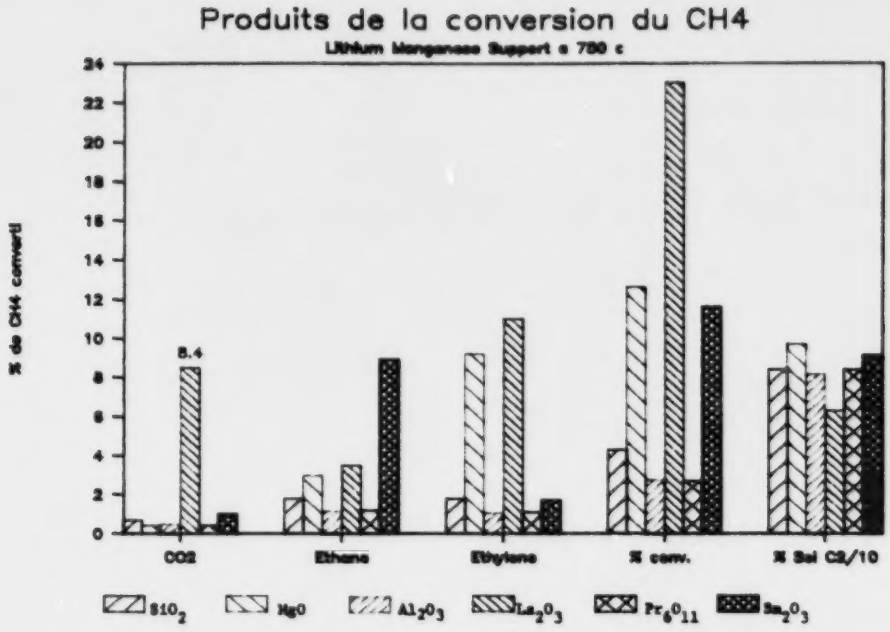


Figure 4.11: Activité des catalyseurs 5 w% Li_2O - 20 w% MnO_2 - 75 w% Supports à 750°C. Les supports sont: SiO_2, MgO, Al_2O_3, La_2O_3, Pr_6O_{11} et Sm_2O_3.

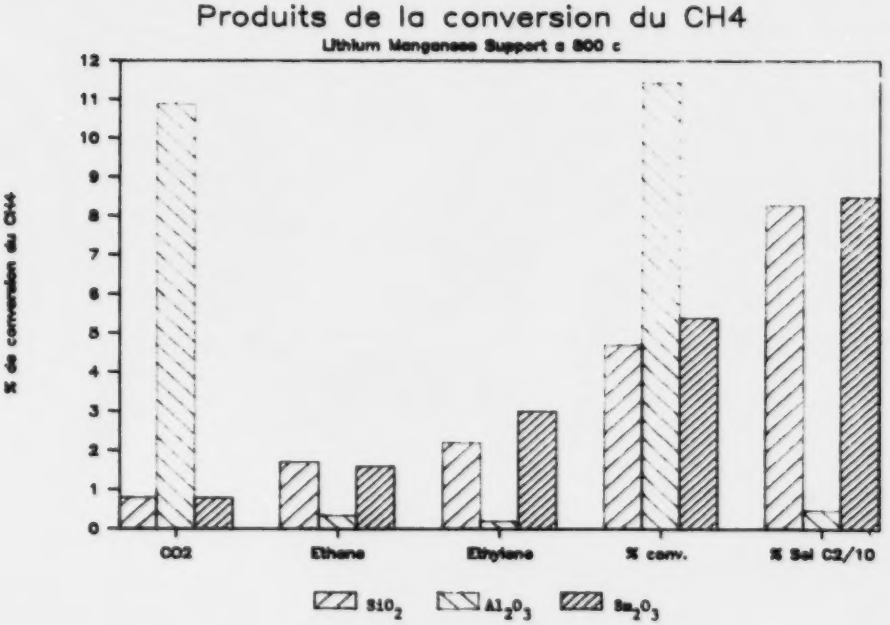


Figure 4.12: Activité des catalyseurs 5 w% Li_2O - 20 w% MnO_2 - 75 w% Supports à 800°C. Les supports sont: SiO_2, Al_2O_3 et Sm_2O_3.

4.2.4 Les catalyseurs Na-Pb- support

Les figures 4.13 et 4.14 illustrent l'activité des catalyseurs NaPb sur les différents supports à 750°C et 800°C respectivement. Le résultat le plus intéressant se retrouve avec le support Pr_6O_{11} à 750°C. À 800°C, c'est le catalyseur supporté sur le La_2O_3 qui démontre le plus d'activité vis-à-vis l'oxydation sélective en C_2 du méthane.

4.2.5 Les catalyseurs Li-Pb- supports

La figure 4.15 rassemble les résultats obtenus avec les catalyseurs Li-Pb supportés sur La_2O_3, CeO_2, Pr_6O_{11}, Sm_2O_3, SiO_2 et MgO.

Ces résultats montrent que les catalyseurs les plus intéressants de cette catégorie sont LiPb-Pr_6O_{11}, et Li-Pb-Sm_2O_3. Les autres catalyseurs démontrent une activité et une sélectivité beaucoup plus faible.

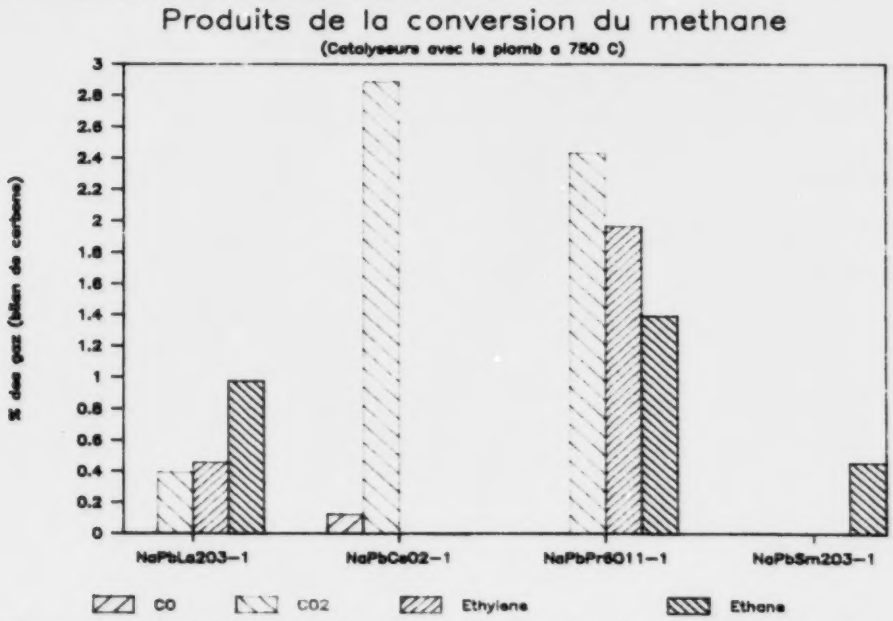


Figure 4.13: Activité des catalyseurs 5 w% Na_2O - 20 w% PbO - 75 w% Supports à 750°C. Les supports sont: La_2O_3, CeO_3, Pr_6O_{11} et Sm_2O_3.

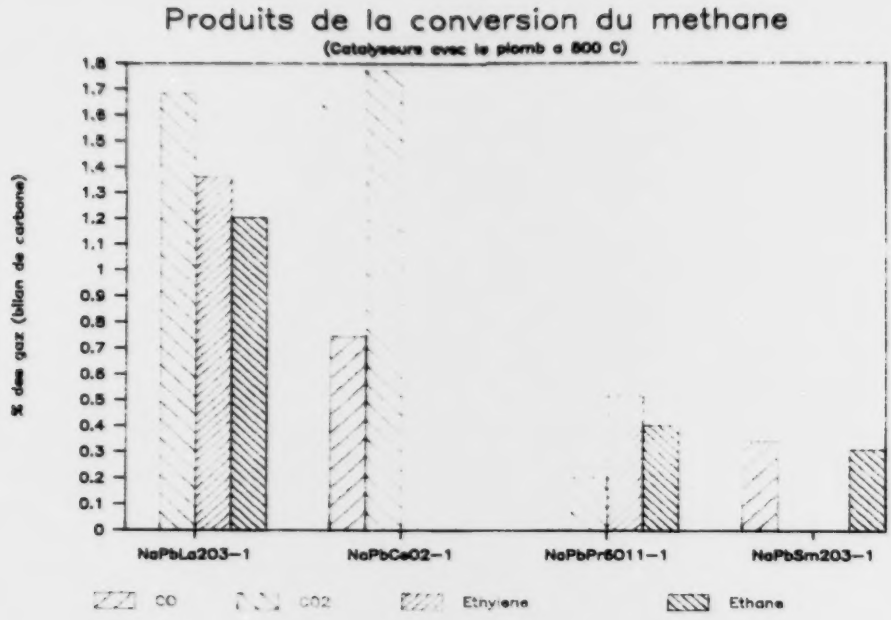


Figure 4.14: Activité des catalyseurs 5 w% Na - 20 w% PbO - 75 w% Supports à 800°C. Les supports sont: La_2O_3, CeO_2, Pr_6O_{11} et Sm_2O_3.

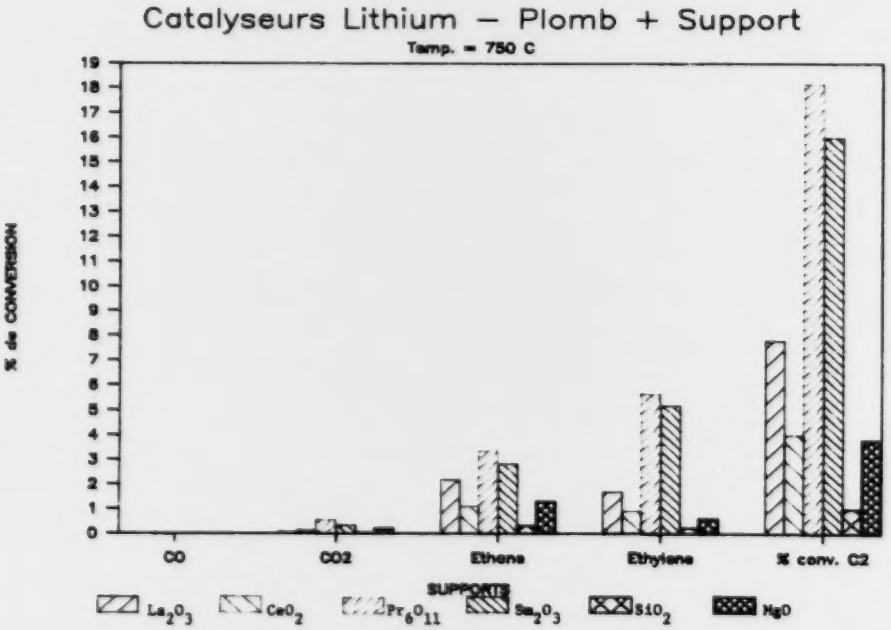


Figure 4.15: Activité des catalyseurs 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Supports à 750°C. Les supports sont: La_2O_3, CeO_2, Pr_6O_{11}, Sm_2O_3, SiO_2 et MgO.

4.2.6 Effet de l'ajout de 0,5 w% de rhodium

L'effet de l'addition de rhodium (0,5 w%) à trois catalyseurs (Li-Pb-Pr_6O_{11}, Li-Pb-Sm_2O_3 et LiMn-Pr_6O_{11}) est présenté à la figure 4.16. La présence de rhodium n'affecte pas de façon notable le comportement des catalyseurs à l'exception de Li-Pb-Pr_6O_{11} où l'on note une baisse de sélectivité. L'addition de rhodium n'apparait donc pas avantageuse pour la réaction du couplage du méthane.

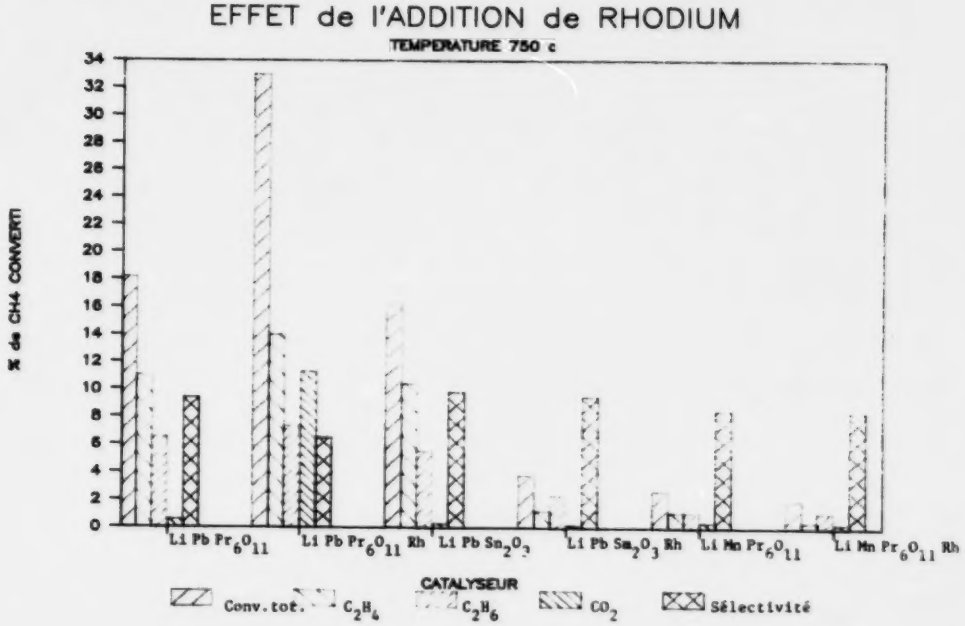


Figure 4.16: Effet de l'addition de 0.5 w% de rhodium aux catalyseurs 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11}, 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Sm_2O_3 et 5 w% Li_2O - 20 w% MnO_2 - 75 w% Pr_6O_{11}.

4.2.7 Effet du temps sur différents catalyseurs

Li-Pb-Pr_6O_{11}

Les figures 4.17 et 4.18 illustrent les résultats obtenus à 750°C sur une période prolongée pour deux préparations différentes de catalyseur. On remarque une activité et une sélectivité stable sur toute la durée de l'expérience. En plus, les deux préparations donnent des résultats tout à fait comparables.

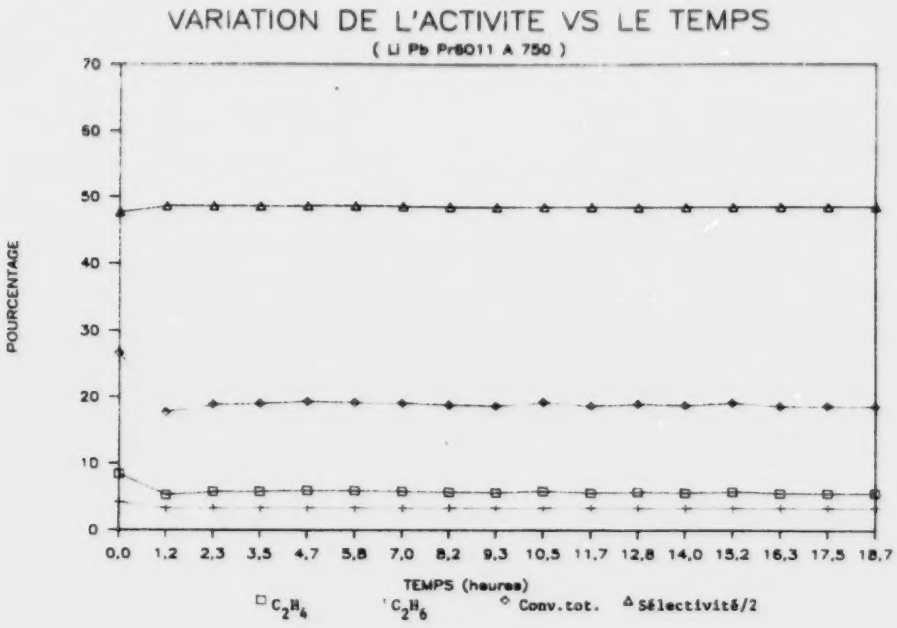


Figure 4.17: Variation de l'activité avec le temps pour un catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11} à 750°C avec *préparation #2.*

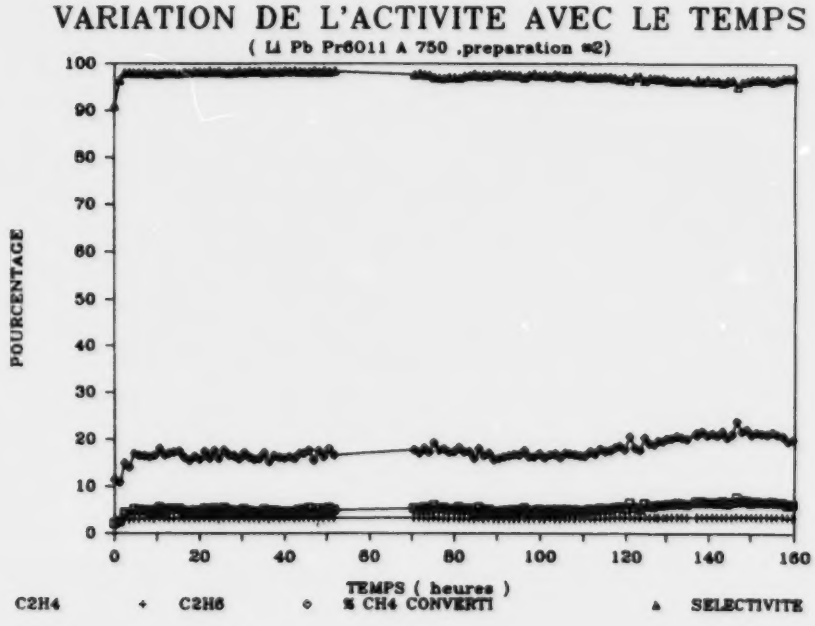


Figure 4.18: Variation de l'activité avec le temps pour un catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11} à 750°C avec *préparation #3.*

Li-Pb-Sm_2O_3

Le catalyseur LiPb-SmO_3 dont l'activité et la sélectivité initiales étaient intéressantes, perd de son activité avec le temps comme le montre la figure 4.19.

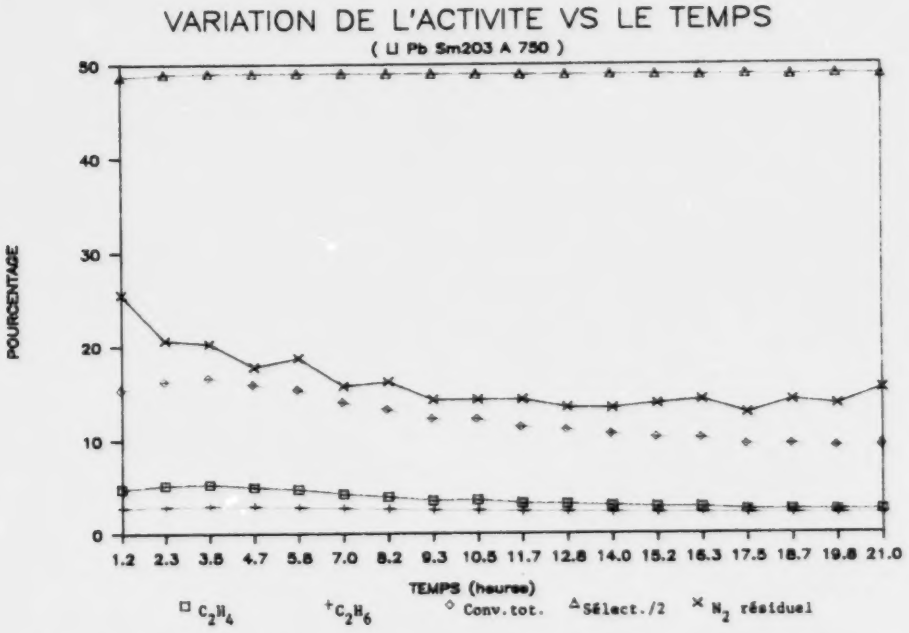


Figure 4.19: Variation de l'activité avec le temps pour un catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Sn_2O_3 à 750°C.

Li-Mn-MgO

La figure 4.20 résume les résultats obtenus avec un catalyseur Li-Mn-MgO. On remarque une forte diminution de l'activité dès les premières heures de fonctionnement. Lorsque la température est montée de 50°C l'activité est momentanément retrouvée mais une forte chute d'activité avec le temps est observée aux trois températures testées soit: 750, 800 et 850°C.

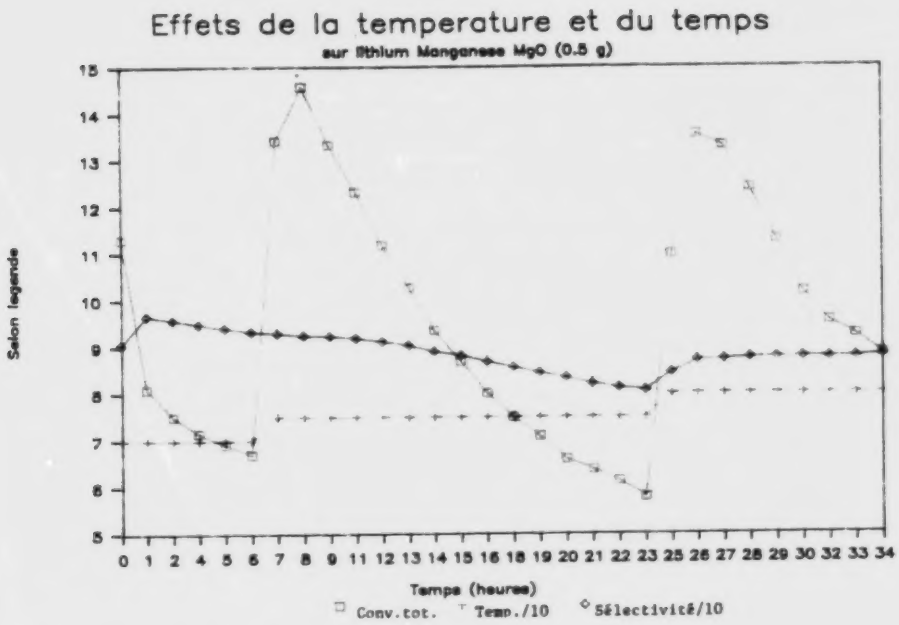


Figure 4.20: Effets de la température et du temps pour un catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% MnO_2 - 20 w% MgO.

4.3 Conclusions pour les résultats en réacteur pulsé

Parmi les catalyseurs testés, ceux supportés sur Pr_6O_{11} sont les plus actifs que ce soit pour Na-Mn, Li-Pb ou Na-Pb ou encore lorsque le support seul était utilisé. Les supports les moins intéressants sont: CeO_2, SiO_2, Al_2O_3. Finalement, le Sm_2O_3 est sélectif mais se désactive avec le temps ainsi que le MgO.

Chapitre 5

Résultats en réacteur continu

5.1 Réactions en phase gazeuse

La figure 5.1 montre les résultats obtenus pour un réacteur sans catalyseur à différentes températures et un débit de 56 ml/min. On remarque une augmentation des réactions en phase gazeuse avec la température. Cependant, à la température de réaction, soit 750°C, le taux de conversion est très faible. On peut également noter sur cette figure une augmentation du rapport éthylène/éthane (f =) avec la température. Ceci est dû à la déshydrogénation de l'éthane en éthylène. La saturation du pourcentage de conversion du méthane est causé par le manque d'oxygène car pour une consommation totale du méthane le rapport CH_4/O_2 devrait être plus faible, soit 0.5 (réaction 1.10).

5.2 Résultats pour différents catalyseurs

Les figures 5.2 à 5.6 montrent les résultats obtenus pour les catalyseurs: $LiPbPr_6O_{11}$, $LiPbSm_2O_3$, $LiMnSm_2O_3$ et LiMnMgO respectivement. Les conditions d'opération étaient les mêmes, soit: T = 750°C, ω = 0.5 grammes, F = 7 L/h et % O_2 = 10.4 et P = atmosphérique. Parmi ces quatre catalyseurs, le catalyseur $LiPbPr_6O_{11}$ est celui conduisant au rendement maximum en éthane et éthylène, soit 12.5% ce qui correspond à une sélectivité de 70% et un pourcentage de conversion du méthane de 18%. La deuxième meilleure performance est celle du catalyseur $LiPbSm_2O_3$ avec une sélectivité de 63%

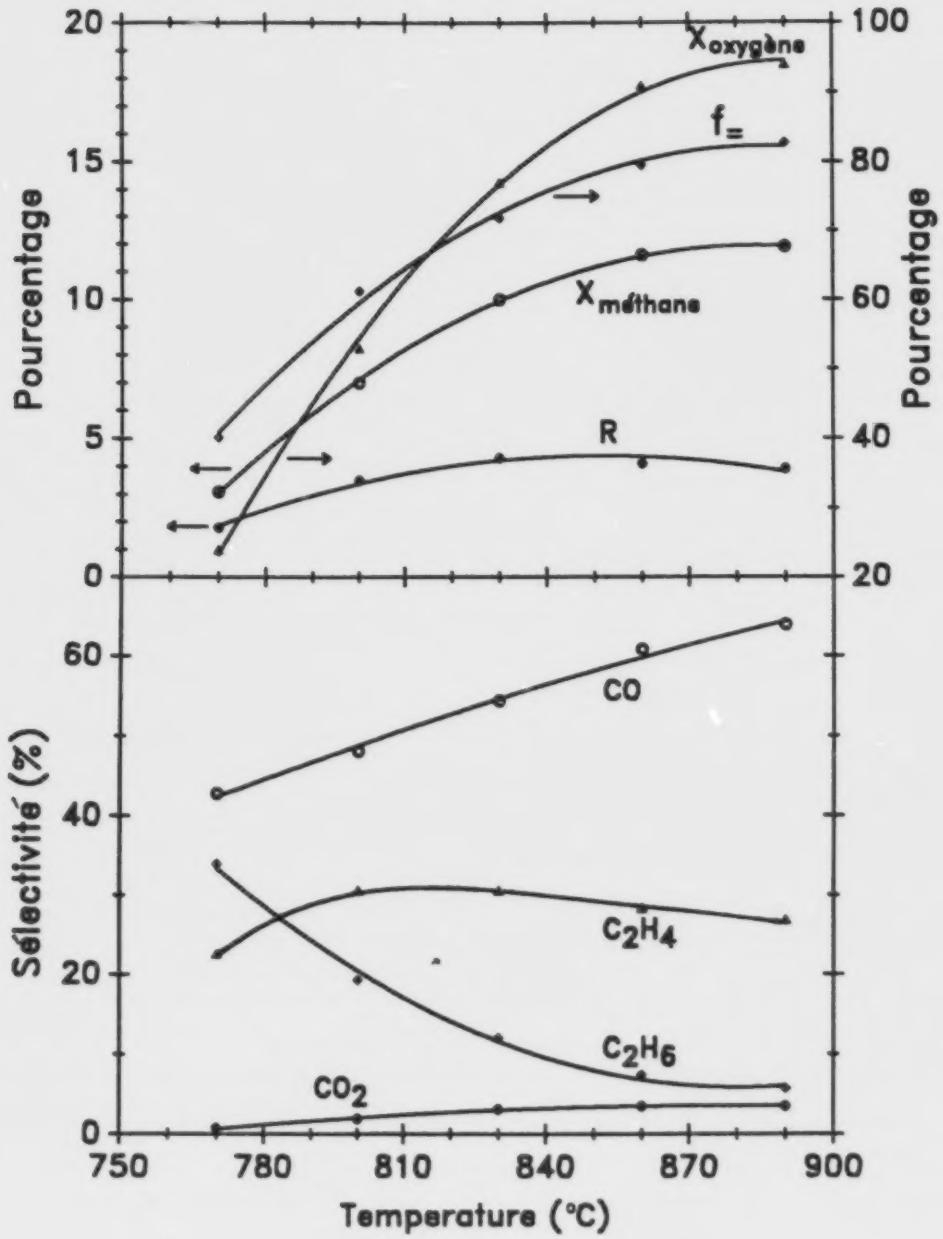


Figure 5.1: Réactivité en phase gazeuse sous catalyseur en fonction de la température. Débit = 56 ml/min, 12 vol. % d'oxygène avec un réacteur de quartz.

et un pourcentage de conversion 16% soit un rendement de 10%. En plus ces deux catalyseurs démontrent une excellente stabilité sur toute la durée de l'expérience.

Finalement les catalyseurs $LiMnSm_2O_3$ et LiMnMgO, bien que leur activité et sélectivité soient élevées au début de l'expérience, ils se désactivent rapidement avec le temps.

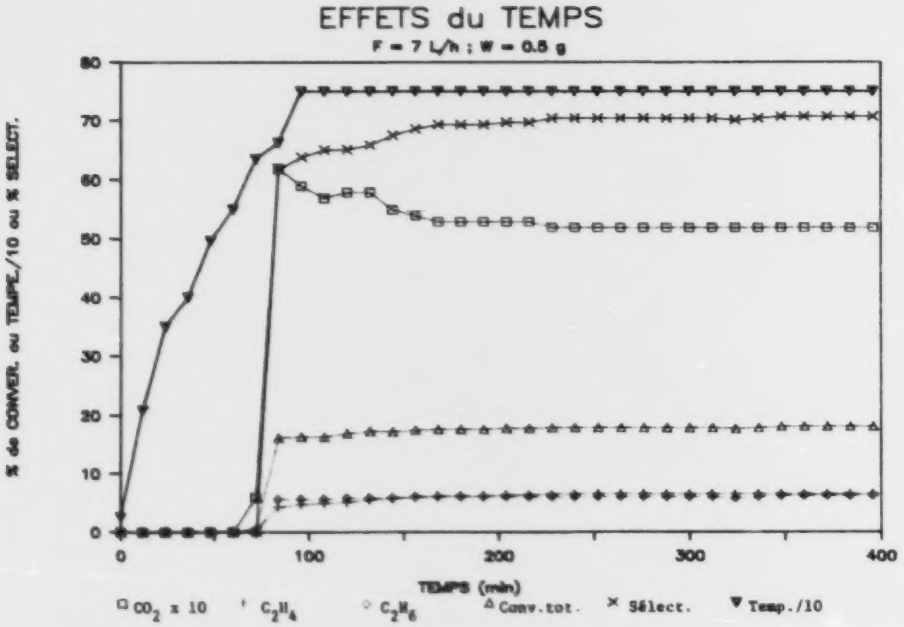


Figure 5.2: Activité en alimentation mixte du catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11} à 750°C.

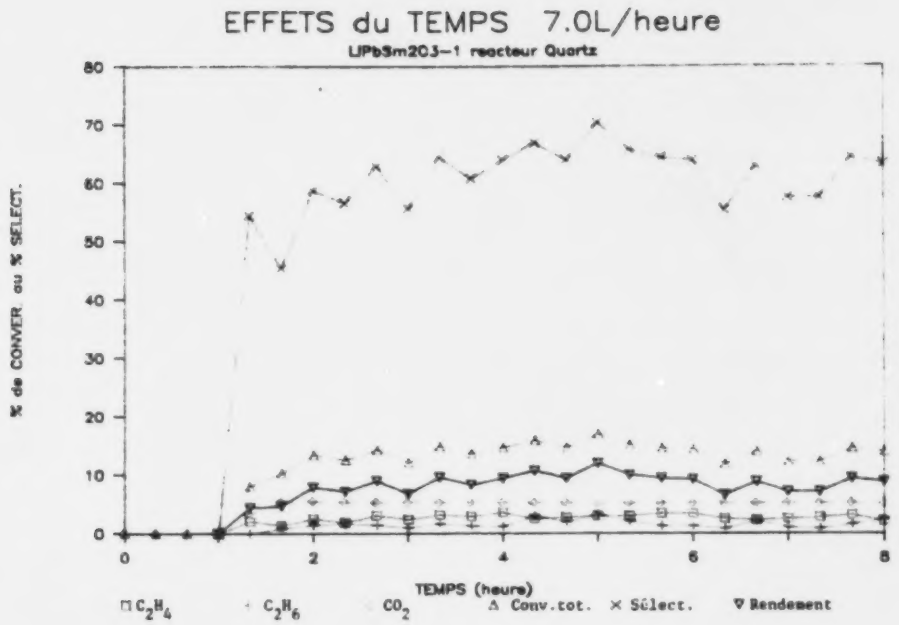


Figure 5.3: Activité en alimentation mixte du catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Sm_2O_3 à 750°C.

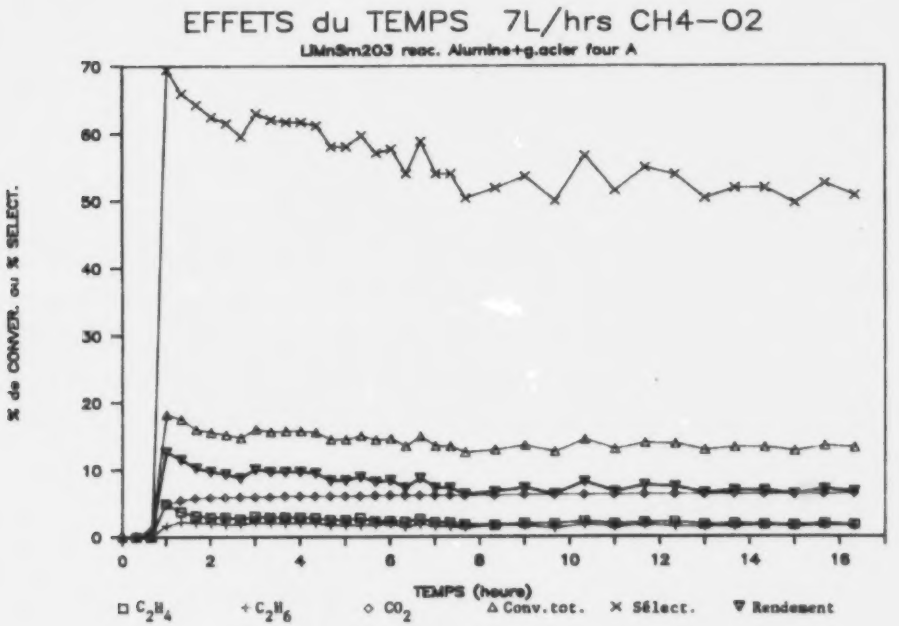


Figure 5.4: Activité en alimentation mixte du catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% MnO_2 - 75 w% Sm_2O_3 à 750°C.

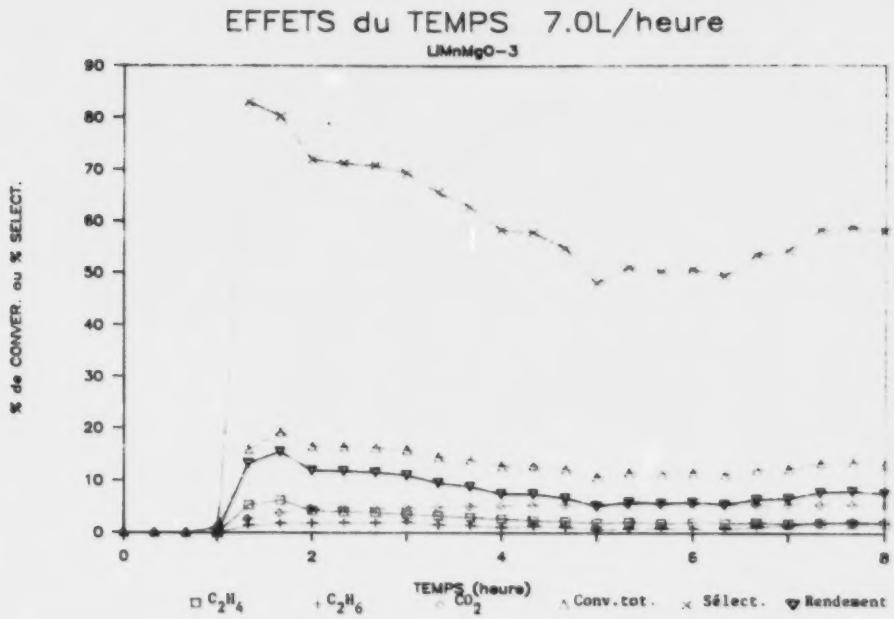


Figure 5.5: Activité en alimentation mixte du catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% MnO_2 - 75 w% MgO à 750°C.

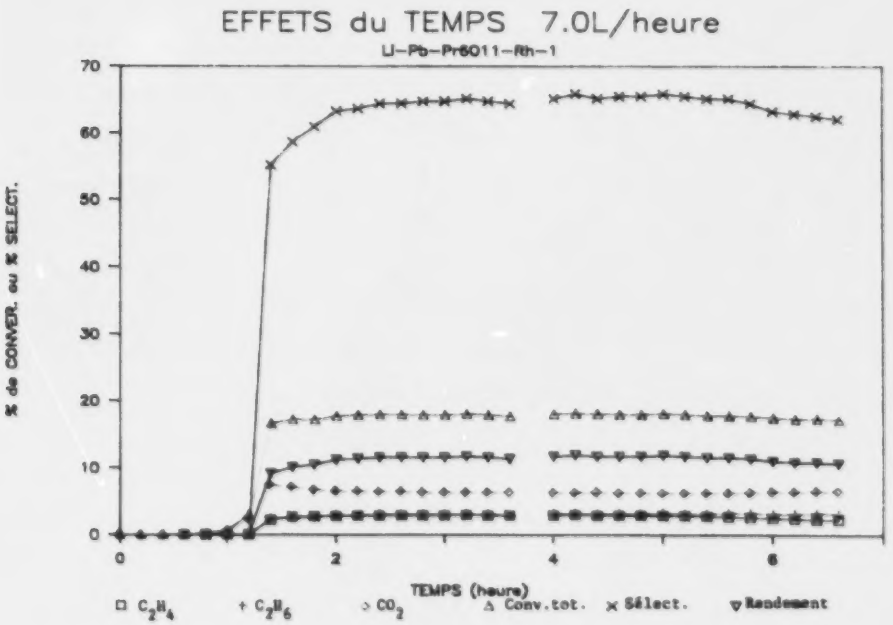


Figure 5.6: Activité en alimentation mixte du catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11} - 0.5 w% Rh.

5.3 Études de divers paramètres

5.3.1 Effet de l'addition de rhodium

L'effet de l'addition de 0.5 ω % de rhodium au catalyseur Li-Pb-Pr_6O_{11} fut analysée dans les mêmes conditions que pour le catalyseur Li-Pb-Pr_6O_{11} (figure 5.2). Comme on peut le voir sur la figure 5.6 les résultats sont similaires à ceux obtenus en absence de rhodium. Ce qui avait également été obtenu en réacteur pulsé.

Effet de la température

Les figures 5.7 à 5.9 illustrent les résultats obtenus au Li-Pb-Pr_6O_{11} à 700, 725 et 775°C respectivement. Le résultat à 750°C fut présenté à la figure 5.2. On peut remarquer qu'à 700°C la sélectivité tend à chuter avec le temps (figure 5.7). Par contre aux autres températures elle tend vers le maximum autour de 70%. Le tableau 5.1 rassemble les résultats obtenus initialement pour chaque température.

Ce tableau montre un rendement maximum pour 750°C. On peut également remarquer qu'une augmentation de la température favorise le rapport éthylène/éthane.

Table 5.1: Effet de la température

Temp. °C	Conversion %	Sélectivité %	Rapport C_2H_4/C_2H_6	Rendement en C_2 %
700	14	58	0,65	8,1
725	14,5	64	0,92	9,3
750	17,9	70	1,0	12,5
775	17,3	69	1,2	12,0

Conditions: Catalyseurs = Li-Pb-Pr_6O_{11}; ω = 0.5 grammes;
débit = 7 L/h; % oxygène = 11%;
résultats après 5 heures de réaction.

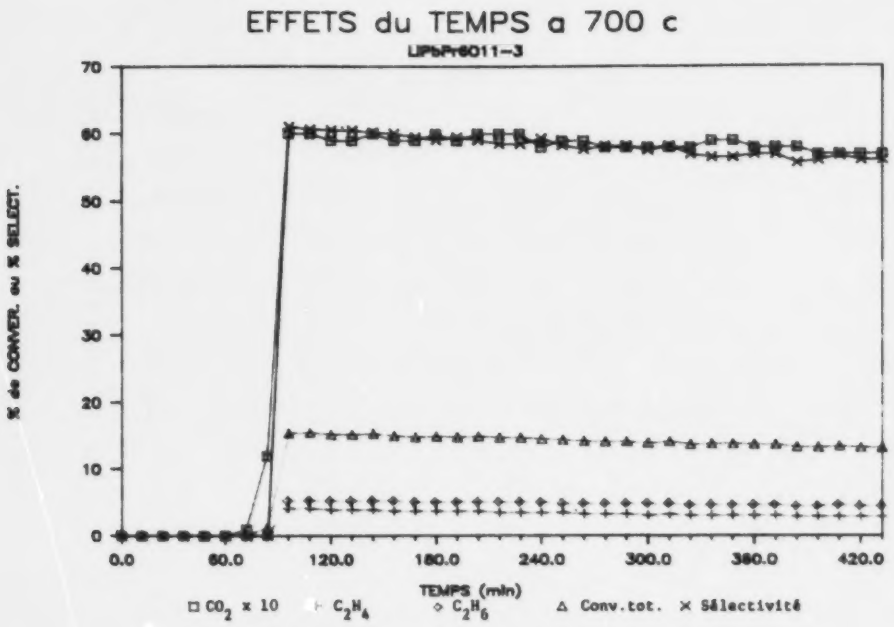


Figure 5.7: Activité en alimentation mixte du catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11} à 700°C.

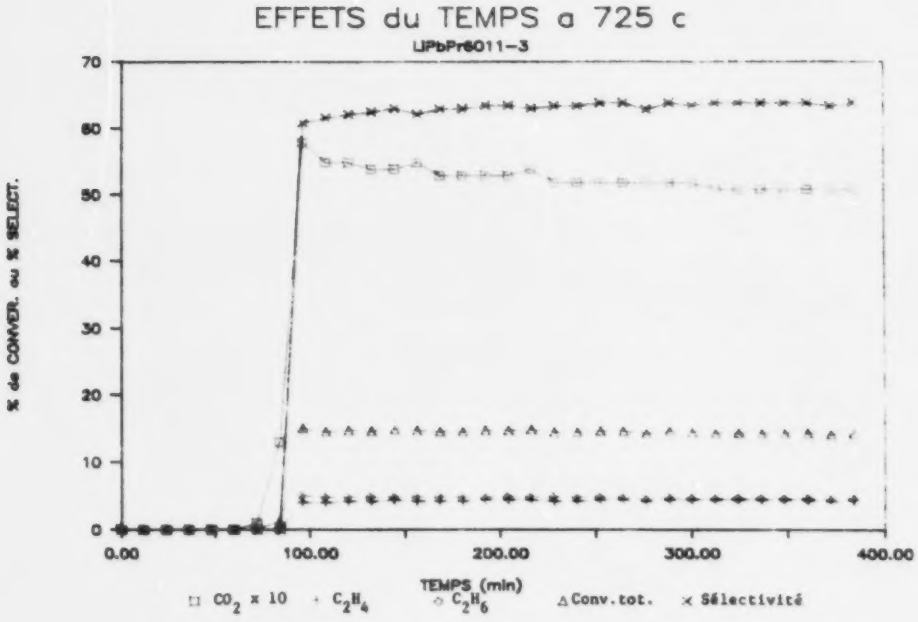


Figure 5.8: Activité en alimentation mixte du catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11} à 725°C.

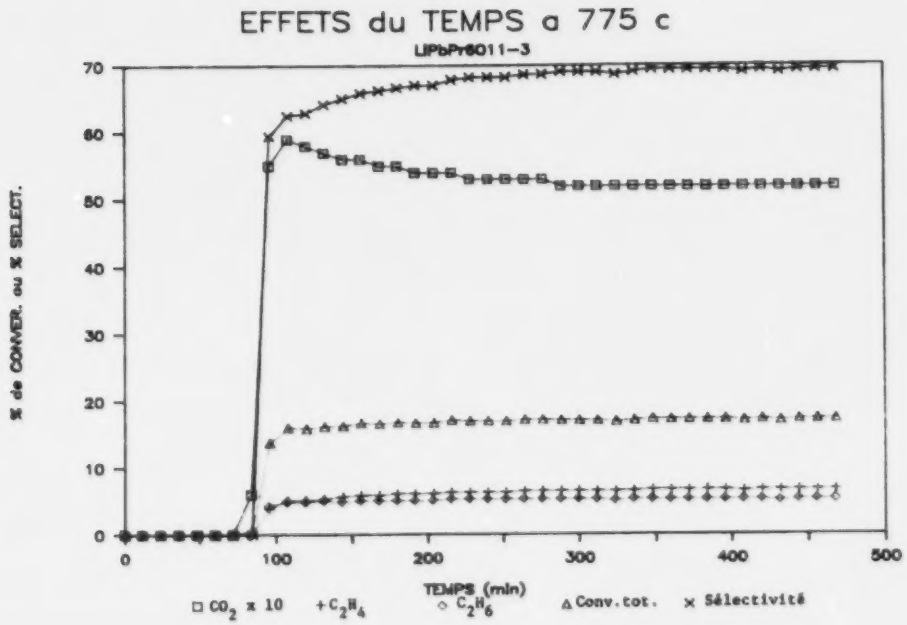


Figure 5.9: Activité en alimentation mixte du catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11} à 775°C.

Effet de l'addition de dioxyde de carbone

Les figures 5.10 à 5.12 illustrent les résultats obtenus avec 1.1% de CO_2, 3% de CO_2 et 12% de CO_2 respectivement. Les résultats en absence de CO_2 sont présentés à la figure 5.2. Ces figures montrent que la présence de CO_2 n'affecte pas la stabilité du catalyseur Li-Pb-Pr_6O_{11}. En plus, si l'on se reporte au tableau 5.2 on ne remarque pas de changement notable pour les différentes concentrations de CO_2.

Table 5.2: Effet de l'ajout de dioxyde de carbone

CO_2 %	Rendement en C_2 %	Sélectivité %	Rapport C_2H_4/C_2H_6
0	12,5	70	1
1,1	11,8	69	0,8
3	11,2	69	1
12	11,3	69	1

Conditions: Catalyseurs = Li-Pb-Pr_6O_{11}; ω = 0.5 grammes;
T = 750°C; % O_2 = 11%;
débit = 7 L/h; %.

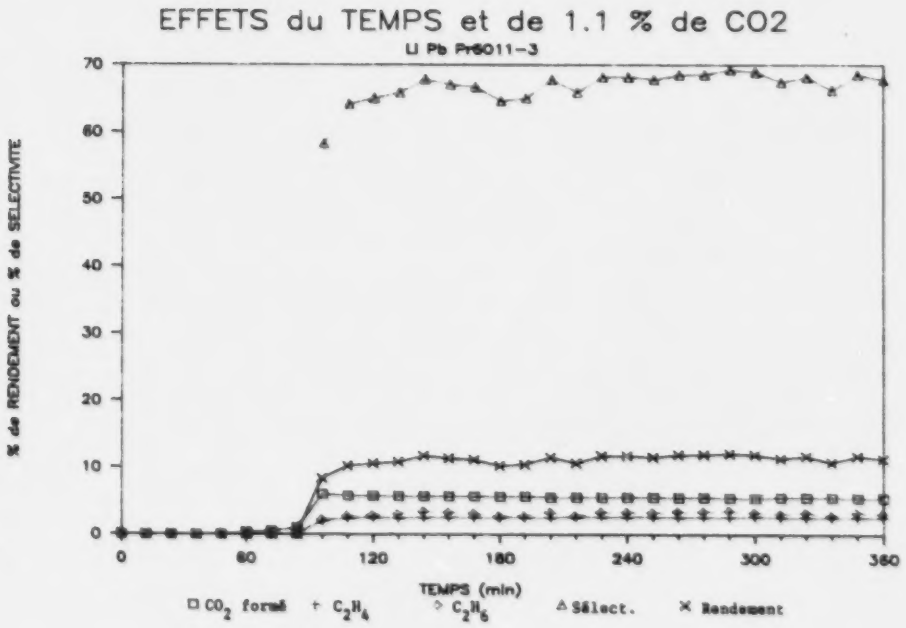


Figure 5.10: Effet de l'addition de 1.1% de CO_2 en alimentation mixte.

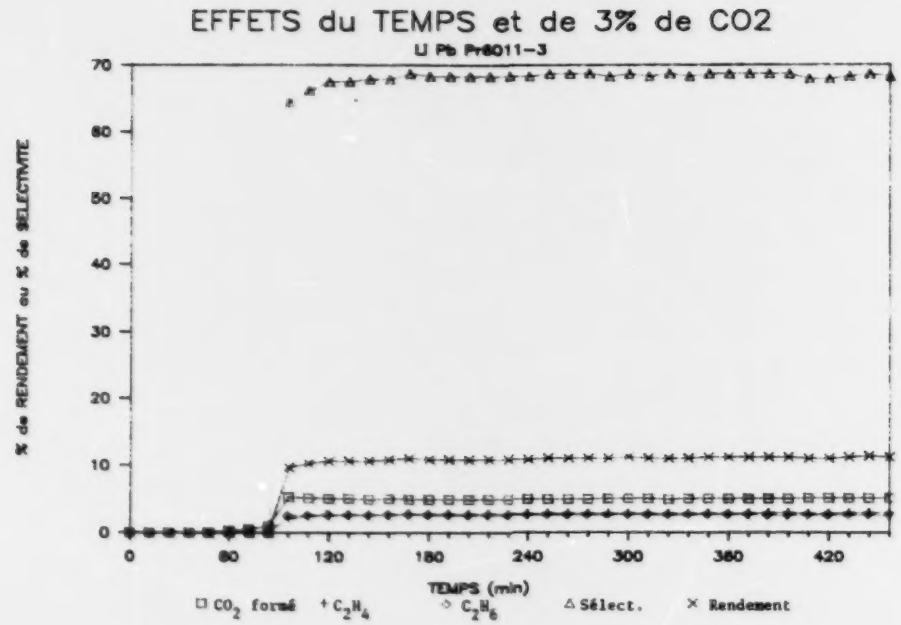


Figure 5.11: Effet de l'adition de 3% de CO_2 en alimentation mixte.

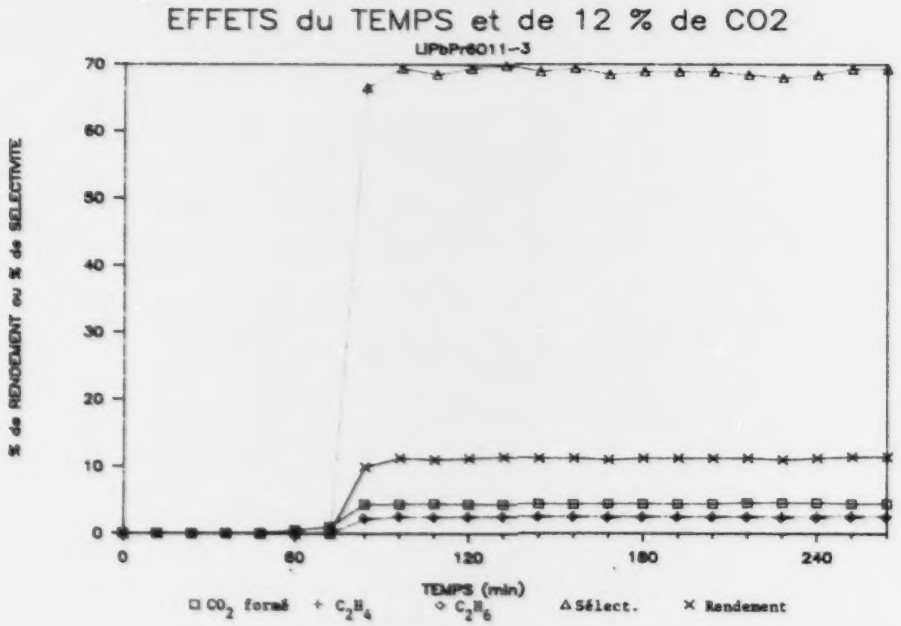


Figure 5.12: Effet de l'addition de 12% de CO_2 en alimentation mixte.

5.3.2 Effet du débit

Les figures 5.13 et 5.2 illustrent les résultats obtenus à deux débits différents sur 0.5 grammes de catalyseurs Li-Pb-Pr_6O_{11} soit: 1.8 L/h et 7 L/h. La figure 5.14 représente, quant à elle, les résultats obtenus à 7 L/h avec 0.25 gramme de catalyseur. On peut remarquer que le débit n'affecte pas la stabilité du catalyseur. Au tableau 5.3 sont reportés les résultats à l'état quasi-stationnaire pour les différents temps de contact apparent (W/F).

Table 5.3: Effet du débit

W/F	Poids du catalyseur	Débit	Conversion	Sélectivité	Rendement en C_2
g.h/L	g	L/h	%	%	%
0,28	0,50	1,80	15,5	60	9,3
0,07	0,50	7,0	18	70	12,5
0,035	0,25	7,0	8	55	4,4

Conditions: Catalyseurs = Li-Pb-Pr_6O_{11}; T = 750°C.

Le rendement maximum en éthane et éthylène est obtenu pour un W/F de 0.07 g.h/L.

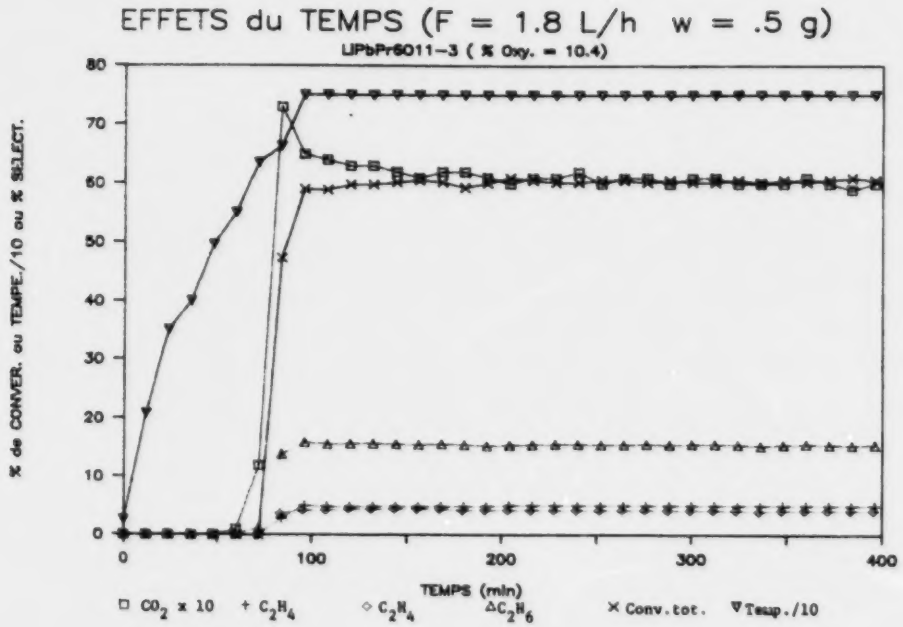


Figure 5.13: Effet d'un changement de débit. Activité en alimentation mixte du catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11} à 750°C et W/F = 0.28 g.h/L

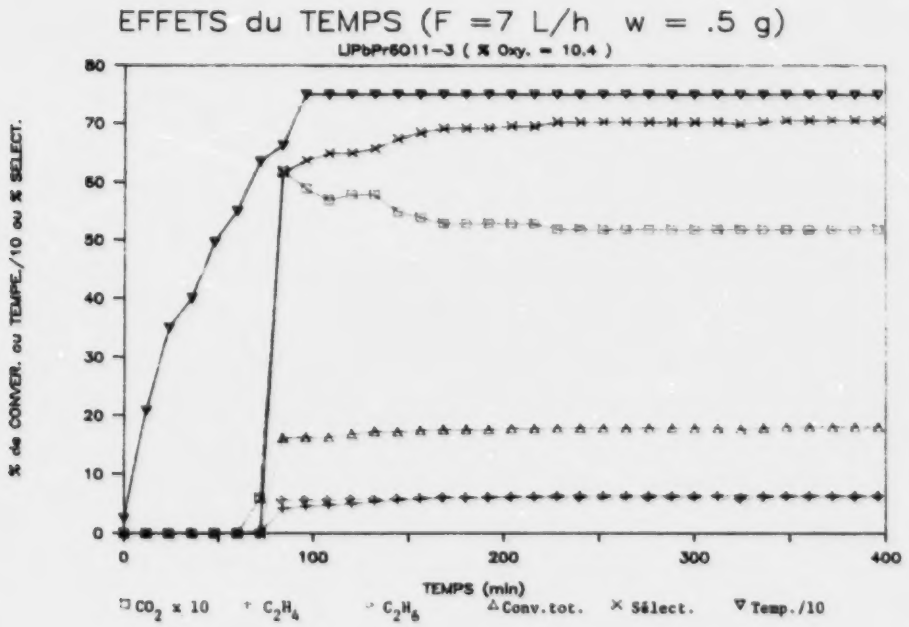


Figure 5.14: Effet d'un changement de débit. Activité en alimentation mixte du catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11} à 750°C et W/F = 0.07 g.h/L

5.3.3 Effet du pourcentage d'oxygène

Les figures 5.15 à 5.17 montrent le comportement du catalyseur Li-Pb-Pr_6O_{11} sur une période de 6 heures pour différents pourcentages d'oxygène soit: 2%, 7.8% et 10% respectivement. Le résultat à 11% est présenté à la figure 5.2. On peut noter qu'indépendamment de la concentration d'oxygène dans le méthane, on observe la même stabilité pour ce catalyseur. Cependant si l'on se reporte au tableau 5.4 qui représente les résultats à l'état quasi-stationnaire, on observe qu'une augmentation du pourcentage d'oxygène, favorise le rapport éthylène/éthane. Il faut également noter que dans ces conditions tout l'oxygène est consommé.

Table 5.4: Effet de la concentration d'oxygène

Oxygène %	Conversion %	Sélectivité %	Rapport C_2H_4/C_2H_6
2	2,5	69	0,1
7,8	9,4	68	0,55
10	12	67	0,66
11	12	65	1

Conditions: Catalyseurs = Li-Pb-Pr_6O_{11}; T = 750°C; débit = 3,5 L/h; ω = 0.5 g.

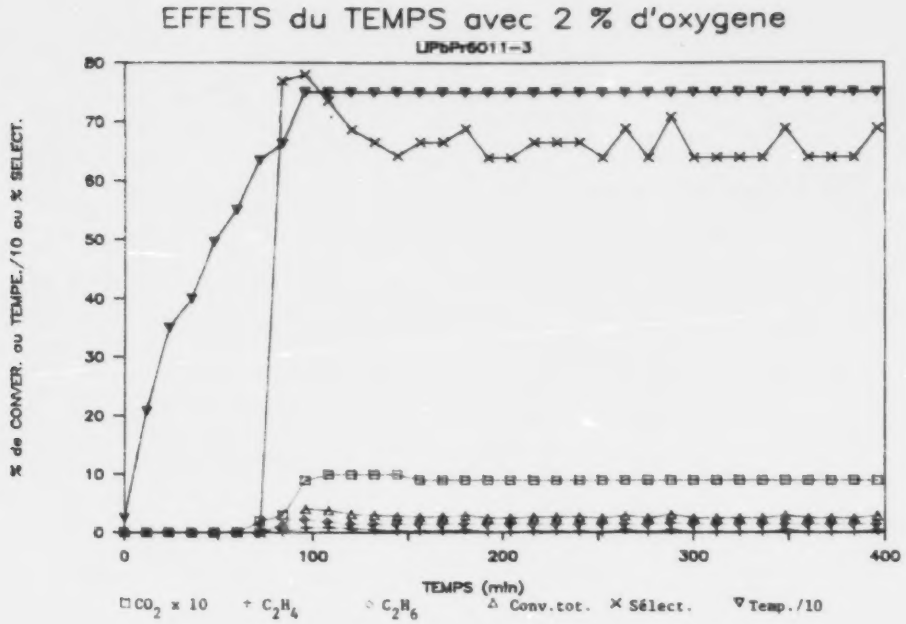


Figure 5.15: Effet de la concentration d'oxygène. Activité en alimentation mixte du catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11} à 750°C avec 2% d'oxygène dans le méthane.

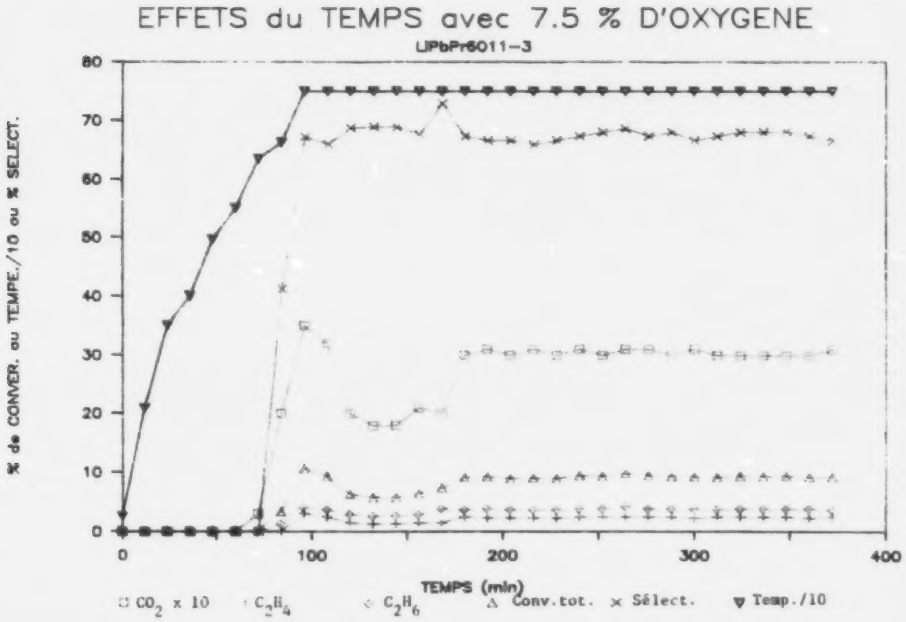


Figure 5.16: Effet de la concentration d'oxygène. Activité en alimentation mixte du catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11} à 750°C avec 7.5% d'oxygène dans le méthane.

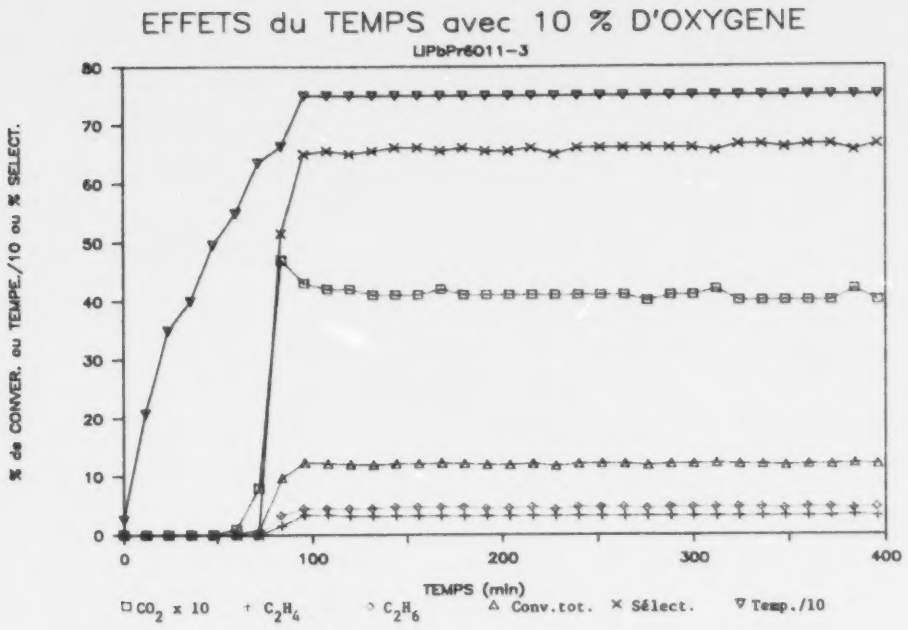


Figure 5.17: Effet de la concentration d'oxygène. Activité en alimentation mixte du catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11} à 750°C avec 10% d'oxygène dans le méthane.

La figure 5.18 représente le résultat obtenu lorsque le pourcentage d'oxygène est varié au cours d'une même expérience. On peut remarquer que lors du premier accroissement du pourcentage d'oxygène la sélectivité demeure élevée jusqu'à un pourcentage d'oxygène de 13.6% et passé cette concentration, on assiste à une baisse d'activité. Lorsque la concentration d'oxygène est ramenée à 5% la sélectivité remonte jusqu'à près de 75%. Cependant, lorsqu'après avoir laissé le catalyseur en fonction toute la nuit avec 5% d'oxygène dans le méthane, un comportement différent est observé lors de l'augmentation de la concentration d'oxygène. En effet après 24 heures de fonctionnement lorsque l'on augmente le pourcentage d'oxygène on assiste immédiatement à une chute de sélectivité. Ce comportement est associé à une perte d'activité du catalyseur pour des essais à longue durée, c'est-à-dire plus de 6 heures comme on le verra plus loin.

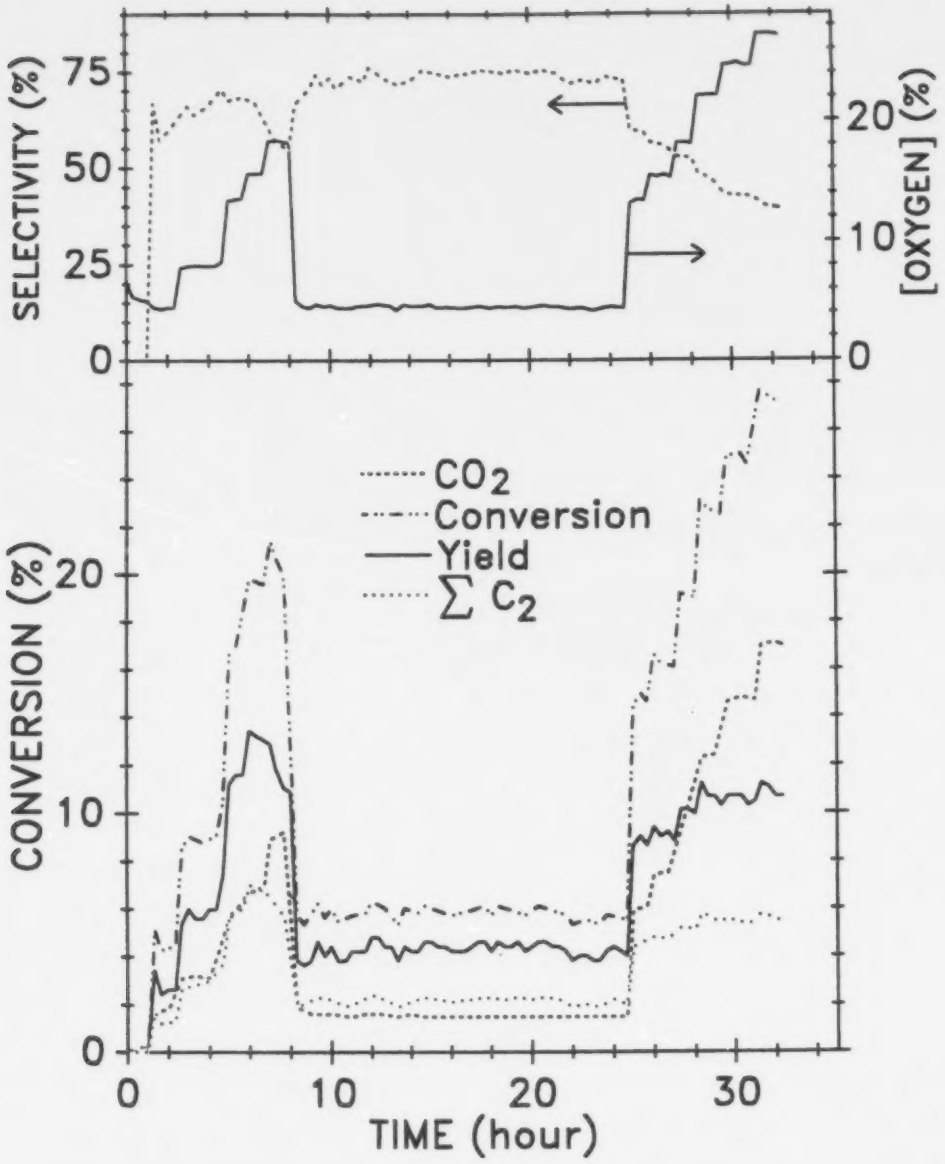


Figure 5.18: Effet d'une variation du pourcentage d'oxygène au cours d'une même expérience. Catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11}, T = 750°C, débit = 7L/h, w = 0.5 gramme.

5.3.4 Effet de l'alcalin

La présence d'un alcalin (Li, Na) favorise la sélectivité pour un catalyseur PbO-Pr_6O_{11}. La figure 5.19 montre l'activité d'un catalyseur PbO-Pr_6O_{11} en fonction du temps alors que les figures 5.2, 5.20 et 5.21 illustrent les résultats obtenus pour le même catalyseur auquel 5 ω % Li_2O, Na_2O et K_2O furent ajoutés respectivement.

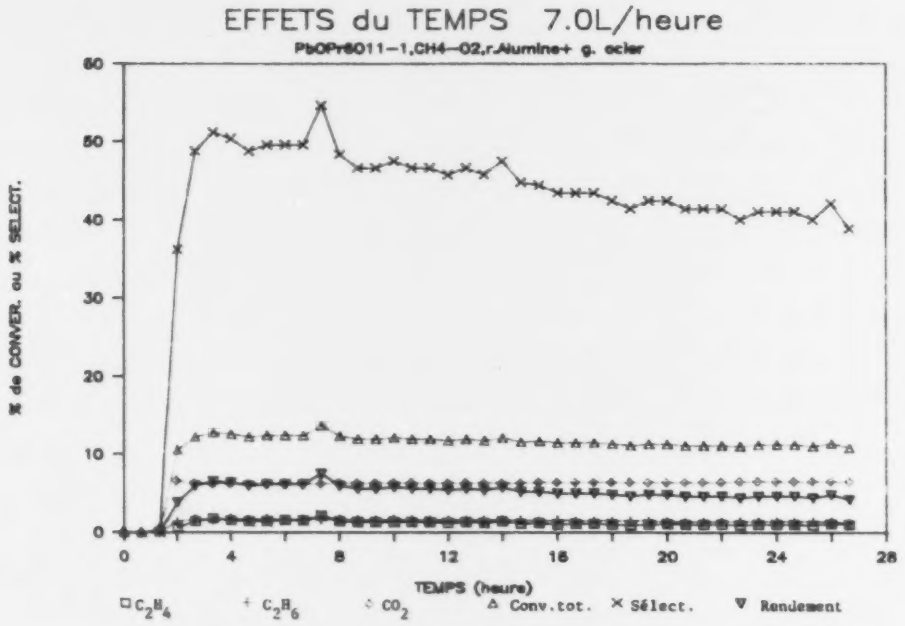


Figure 5.19: Activité en alimentation mixte d'un catalyseur exempt d'alcalin. Catalyseur 25 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11} à 750°C.

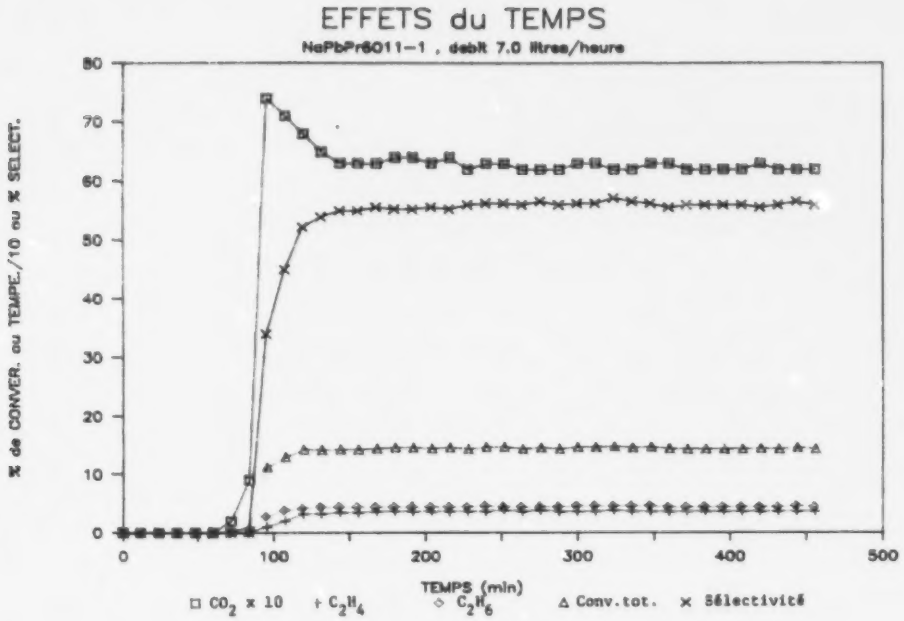


Figure 5.20: Effet du type d'alcalin. Activité en alimentation mixte du catalyseur 5 w% Na_2O - 20 w% PbO 75 w% Pr_6O_{11} à 750°C.

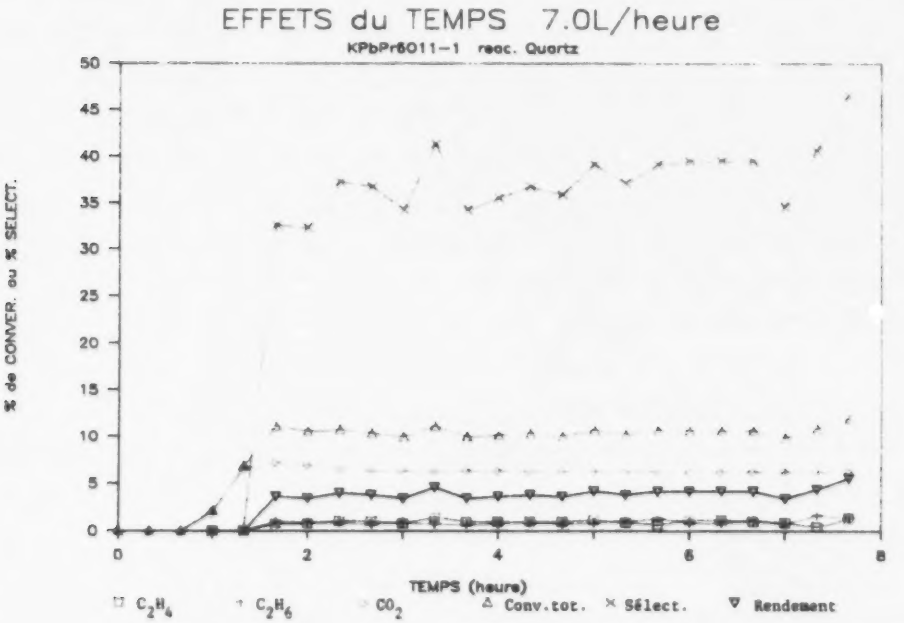


Figure 5.21: Effet du type d'alcalin. Activité en alimentation mixte du catalyseur 5 w% K_2O - 20 w% PbO 75 w% Pr_6O_{11} à 750°C.

Le tableau 5.5 résume les résultats obtenus avec chacun des trois alcalins.

Table 5.5: Effet de l'alcalin

Catalyseur	Sélectivité %	Conversion %	Rendement %	Sur. Spec. m^2/g
$LiPbPr_6O_{11}$	70	17,9	12,5	1,61
$NaPbPr_6O_{11}$	56	14,5	8	5,51
$KPbPr_6O_{11}$	38	10,5	4	8,44

Conditions: $\omega = 0.5$ gramme; T = 750°C;
débit = 7 L/h.

L'alcalin conduisant à la meilleure sélectivité est le lithium, le potassium quant à lui conduit à de moins bonnes performances qu'en absence d'alcalin. On peut cependant noter que la sélectivité varie de façon inverse à la surface spécifique. Cette observation qui est également notée dans la littérature n'est cependant pas encore expliquée. Donc des expériences additionnelles seraient nécessaires afin d'associer la perte d'activité au type d'alcalin puisque la surface spécifique change simultanément.

Effet de la concentration

Les figures 5.22 à 5.24 sont obtenus à partir des résultats pour des concentrations de 0.1 ω % Li_2O, 0.5 ω % Li_2O et 1 ω % de Li_2O respectivement. Les résultats avec 5 w% de Li_2O furent présentés à la figure 5.2. Les résultats après deux heures d'introduction du mélange méthane-oxygène sont présentés au tableau 5.6.

On peut remarquer que la sélectivité des catalyseurs Li-Pb-Pr_6O_{11} augmente avec le pourcentage de Li_2O ajouté. Cependant, si l'on détermine la surface spécifique pour les différentes concentrations de Li_2O on remarque une diminution de celle-ci qui correspond avec l'augmentation de sélectivité. Un comportement similaire à celui observé lors du changement d'alcalin (ref. tableau 5.5). Il n'est donc pas possible de discriminer entre l'effet de la concentration d'alcalin et l'effet de la variation de la surface spécifique.

Table 5.6: Effet de la concentration de Li_2O

% Li_2O ω	Sélectivité	Surface Specifique m^2/g
0.1	51	8.7
0.5	55	6.4
7.0	60	2.8
5.0	70	1.6

Conditions: x Li-Pb-Pr_6O_{11}; ω = 0.5 gramme;
T = 750°C; débit = 7 L/h;
% O_2 = 11.

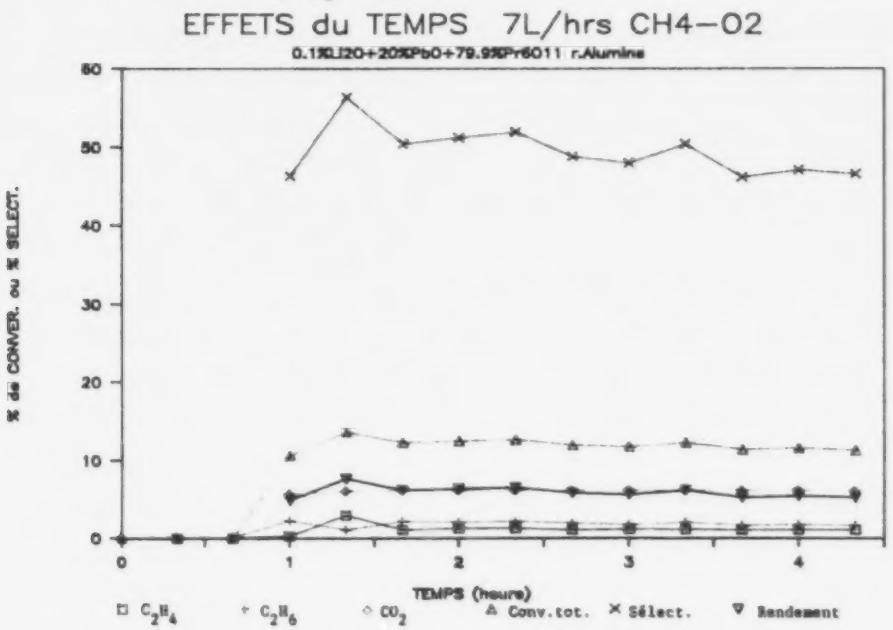


Figure 5.22: Effet de la concentration d'alcalin. Catalyseur 0.1 w% Li_2O - 20 w% PbO - 79.9 w% Pr_6O_{11}.

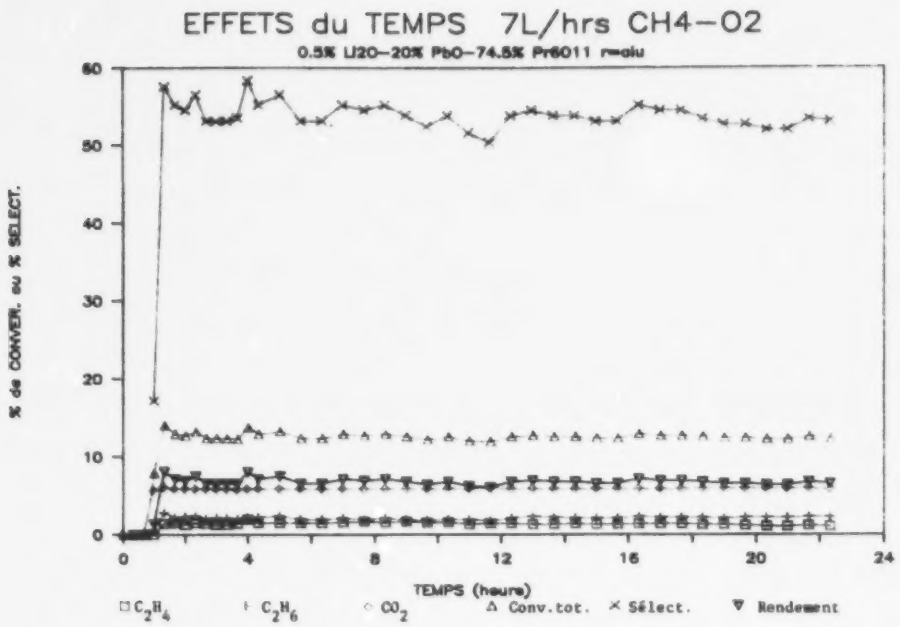


Figure 5.23: Effet de la concentration d'alcalin. Catalyseur 0.5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 74.5 w% Pr_6O_{11}.

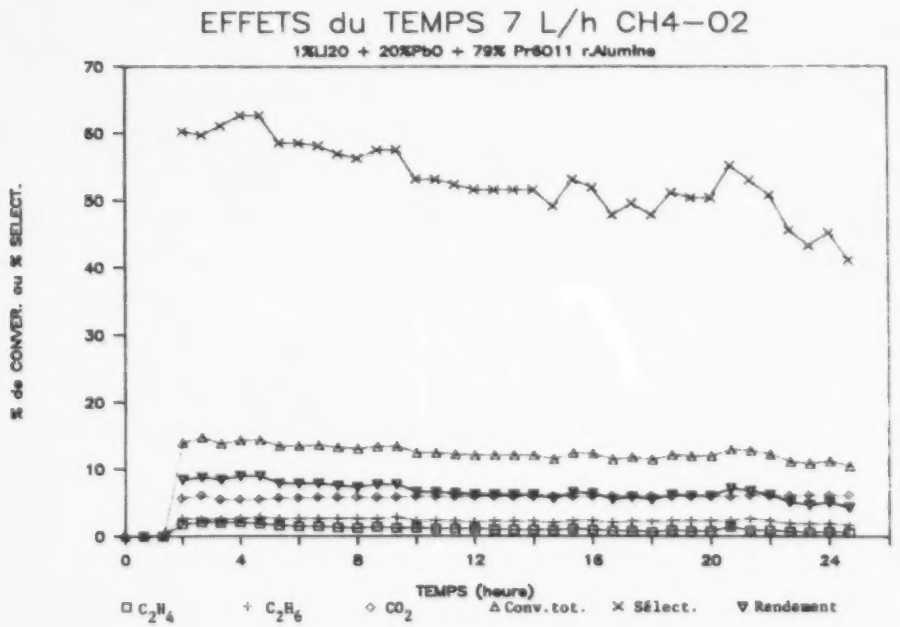


Figure 5.24: Effet de la concentration d'alcalin. Catalyseur 1 w% Li_2O - 20 w% PbO - 79 w% Pr_6O_{11}.

5.3.5 Effet de l'utilisation du gaz naturel

Les figures 5.25 et 5.26 montrent que le gaz naturel commercial peut être utilisé directement avec un catalyseur Li-Pb-Pr_6O_{11}. En effet la figure 5.25 montre les résultats obtenus avec le gaz naturel dans les même conditions d'opération que pour les résultats de la figure 5.2, soit: T = 750°C, débit = 7 L/h, % O_2 = 11%; p = atmosphérique et ω = 0.5 gramme.

La figure 5.26 quant à elle montre l'effet du gaz naturel lorsque celui-ci est substitué au méthane après que le catalyseur ait été en fonctionnement vingt-quatre heures avec un mélange méthane-oxygène. La composition du gaz naturel utilisé est décrite au tableau 5.7.

Il est important de spécifier que la concentration d'éthane initialement présent dans le gaz naturel a été soustrait de la concentration d'éthane observée à la sortie du réacteur afin d'obtenir le pourcentage de méthane effectivement convertie en éthane et éthylène. Ce point est particulièrement important car il montre que la concentration d'éthane pourrait être plus élevée sans affecter le taux de conversion du méthane. Ce point sera repris à la section concernant les recommandations sur les travaux futurs.

Table 5.7: Composition du gaz naturel

Composants	Formule chimique	Volume %
Azote	N_2	1,942
Gaz carbonique	CO_2	0,340
Méthane	CH_4	95,527
Éthane	C_2H_6	2,064
Propane	C_3H_8	0,117
iso-Butane	C_4H_{10}	0,005
n-Butane	C_4H_{10}	0,005

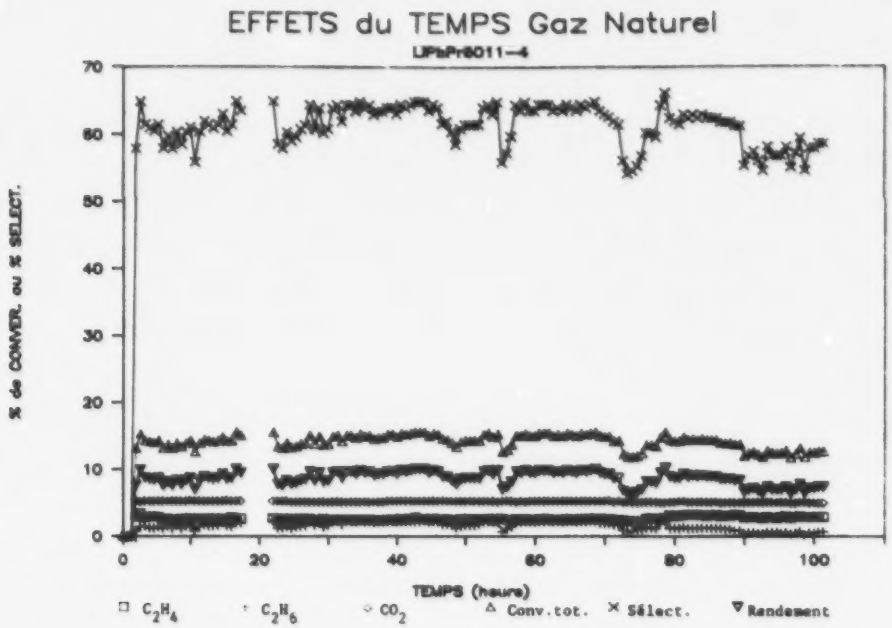


Figure 5.25: Activité en alimentation mixte gaz-naturel-oxygène du catalyseur 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11}.

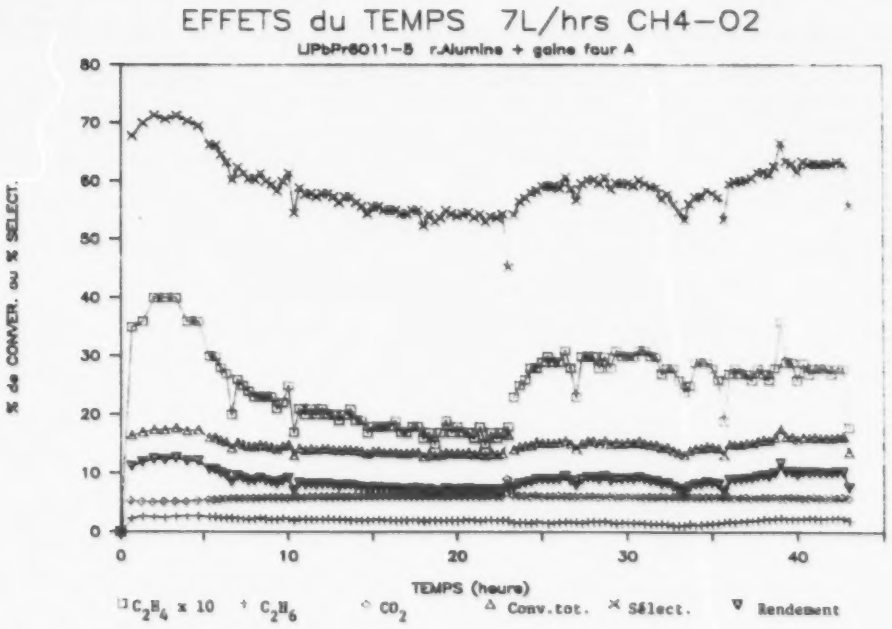


Figure 5.26: Effet du remplacement du méthane par du gaz naturel, en alimentation mixte sur le catalyseur 5 w% Li_2O 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11}.

Sur la figure 5.26 on peut remarquer que même après la soustraction de l'éthane présent dans le gaz naturel on a une légère amélioration de la sélectivité avec le gaz naturel. On peut également remarquer qu'avec le gaz naturel la sélectivité a une tendance à la hausse alors qu'avec le méthane pur la tendance était à la baisse. Cette observation est intéressante et mériterait une étude plus détaillée.

5.3.6 Effet des divers constituants du catalyseur Li-Pb-Pr_6O_{11}

Les figures 5.27 et 5.28 présentent les résultats obtenus avec les catalyseurs Pr_6O_{11} et Li-Pr_6O_{11} respectivement. On peut remarquer que l'addition de lithium augmente de façon significative la sélectivité de l'oxyde de praséodyme, tout comme ce fut le cas pour le catalyseur PbO-Pr_6O_{11} (référence section 5.3.6). On peut également noter que la sélectivité du catalyseur Li-Pb_6O_{11}, augmente avec le temps pour attendre 71% après 25 heures de fonctionnement. Ces performances des catalyseurs Li-Pr_6O_{11} sont comparables à celles obtenus avec Li-Pb-Pr_6O_{11} en terme de sélectivité cependant le catalyseurs Li-Pb-Pr_6O_{11} est plus actif avec un taux de conversion de 18% (ref. figure 5.2). Il faut noter que dans le cas du catalyseur Li-Pr_6O_{11}, l'oxygène introduit (11%) n'est pas totalement consommé alors que pour tous les autres catalyseurs testés l'oxygène est consommé à plus de 99%.

Le rôle joué par l'oxyde de plomb demeure quant à lui encore sujet à interrogation. Son addition à l'oxyde de proséodyme (ref. figure 5.19) ne semble pas affecter de façon notable le comportement de l'oxyde de proséodyme seul. Cependant comme l'oxyde de plomb ajouté au catalyseur Li-Pr_6O_{11} a pour effet d'augmenter l'activité. Il est donc fort possible que la présence d'oxyde de plomb augmente la concentration d'oxygène labile. Cependant des essais additionnels seraient nécessaires afin de déterminer exactement le rôle de l'oxyde de plomb.

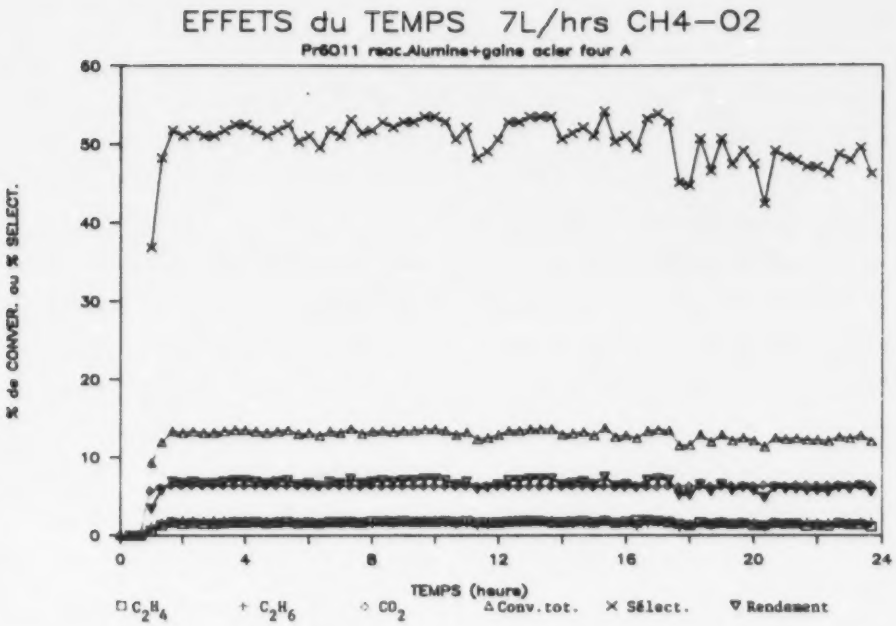


Figure 5.27: Activité en alimentation mixte du support Pr_6O_{11}.

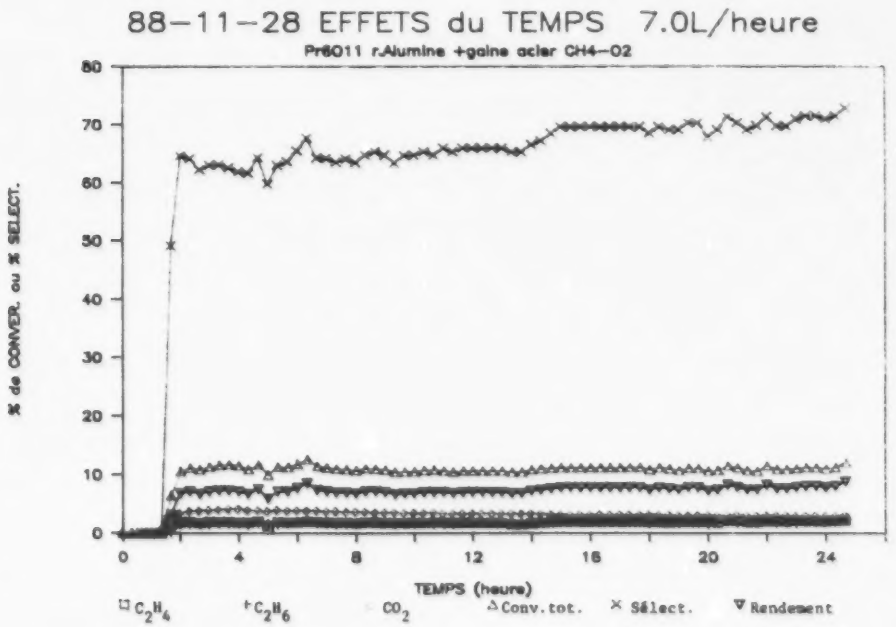


Figure 5.28: Activité en alimentation mixte du catalyseur $LiPr_6O_{11}$.

Chapitre 6

Analyse détaillée des catalyseurs Li-Pb-Pr_6O_{11}

Étant donné les résultats particulièrement intéressants obtenus avec le catalyseur Li-Pb-Pr_6O_{11}, ce catalyseur fut étudié plus en détail afin de tenter de mettre en évidence des facteurs qui seraient responsables de son activité. Trois études furent conduites avec cet objectif, soit une par ESCA qui fut réalisée par le Groupe de recherche sur les application de la physico-chimie des surfaces de l'université Laval par le Dr. A. Adnot, une autre étude par diffraction des rayons-X, réalisée par le laboratoire de caractérisation de l'IREQ et finalement l'analyse thermogravimétrique fut également réalisée.

6.1 Étude ESCA

L'analyse de différents catalyseurs par ESCA avait comme objectif de mettre en évidence le changement du niveau d'oxydation du praséodyme selon le traitement. Les deux niveaux d'oxydation possible étant Pr^{III} et Pr^{IV}. Pour cela cinq échantillons furent préparés avec différents traitements. Dans cette section seules les conclusions seront présentées, l'étude complète réalisée par le Dr. Adnot est reproduite à l'annexe A.

6.1.1 Préparation des échantillons

Pr_6O_{11}

L'oxyde de praésodyme fut obtenu par calcination du nitrate pendant 16 heures à 850°C. Préalablement à son analyse il fut placé sous flux d'oxygène pur et chauffé à 430°C avec une augmentation de la température de 10°C/min puis refroidi à 5°C/min et embouteillé.

Pr_2O_3

Du Pr_6O_{11} (tel que préparé précédemment) fut réduit avec de l'hydrogène pur. La température de l'échantillon est portée à 630°C à raison de 10°C/min pour 10 minutes, sous flux continuel d'hydrogène. L'échantillon est ensuite refroidi et placé dans une bouteille sous argon.

L'échantillon est verdâtre et à température ambiante ne se reoxyde pas même au contact d'oxygène.

Li-Pb-Pr-25

Le catalyseur Li-Pb-Pr_6O_{11} fut soumis à un flux d'azote durant 17 heures à une température de 750°C. Il fut alors mis en contact pendant 2.5 heures avec de l'oxygène (8%). L'azote est alors changé pour du méthane durant 8 minutes. Le méthane est ensuite remplacé par de l'azote et l'oxygène est fermé. Le catalyseur fut refroidi sous azote et embouteillé sous argon.

Li-Pb-Pr-xx

Le catalyseur Li-Pb-Pr_6O_{11} est mis sous flux d'azote à 750°C pendant 4 heures, puis oxydé avec de l'oxygène pur à 750°C. Le catalyseur est alors refroidi sous oxygène et embouteillé sous argon.

Li-Pb-Pr-19

Le catalyseur Li-Pb-Pr_6O_{11} est mis sous azote à 750°C pendant 17 heures, puis mis en contact avec un mélange 10% O_2/N_2 pendant 4 heures et refroidi à 550°C. Finalement l'oxygène est coupé et le catalyseur est refroidi sous azote et embouteillé sous argon.

6.1.2 Résultats et conclusions

Étant donné que l'ESCA est une méthode qui analyse que la composition en surface de catalyseur, c'est-à-dire sur une épaisseur de 3 à 9 mm, la composition apparente n'est valide que pour des solides homogènes, ce qui n'est pas le cas pour nos catalyseurs à l'exception de Pr_6O_{11} et Pr_2O_3.

Le tableau 6.1 donne la composition élémentaire pour les cinq échantillons analysés.

Tableau 6.1: Analyses élémentaires

Échantillons	Éléments détectés					
	Li	Pb	Pr	O	C	Na
Li-Pb-Pr-25	22.8	3.8	5.4	50.9	12.1	4.9
Li-Pb-Pr-xx	37.4	0.3	1.3	45.0	13.6	2.4
Li-Pb-Pr-18	15.9	8.9	9.4	48.3	13.4	4.0
Li-Pb-Pr-19	25.6	4.3	6.1	50.7	11.1	2.2
Pr_6O_{11}	-	-	28.1	62.6	9.3	-
Pr_2O_3	-	-	36.0	56.4	2.5	5.0

Cette analyse a permis de mettre en évidence la présence de sodium et de carbone dans la plupart des échantillons. Le carbone est associé à la formation d'ions carbonates ($CO_3^=$). La présence de sodium demeure cependant inexpliquée.

Le tableau 6.2 présente un condensé des résultats de l'exploitation des données obtenues; dans la première colonne sont rappelés les numéros d'échantillons, les spectres et la correction de charge; viennent ensuite les énergies de liaison de Li, Pb et de la deuxième composante du carbone Cls; ensuite sont portées les informations relatives aux deux composantes, notées 1 et 2, de Pr $3d_{5/2}$ et Ols, notées E_B, Δ(G/L) et %: ces notations réfèrent respectivement à l'énergie de liaison E_B, la largeur du pic à mi-hauteur Δ, le rapport Gauss-Lorentz G/L du pic utilisé pour la synthèse, et enfin le pourcentage (%) de chaque composante relativement à la totalité de l'intensité de la raie considérée; enfin une colonne E_2-E_1, montre la différence entre les énergies de liaison des deux composantes Pr et O.

Table 6.2: Condensé des résultats d'ESCA. (Voir détails à l'annexe A)

Échantillon Spectres Correction	Es: Li, Pb C_2	Pr $3d_{5/2}$							Ols						
		Pr1			Pr2			Pr	01			02			0
		Eb	(G/L) Δ	%	Es	(G/L) Δ	%	E_2 - E_1	Es	(G/L) Δ	%	Es	(G/L) Δ	%	E_1 - E_2
LiPbPr-25	137.5														
MP03	55.2	928.5	3.7(0)	27.5	932.7	4.3(0)	75.5	4.2	531.2	3.0(0)	81.4	528.7	2.6(70)	18.6	2.5
C = 7.3 eV	289.6														
LiPbPr-XX	137.3														
MP05	54.8	928.4	3.9(0)	31	932.8	5.0(0)	69	4.4	531.3	2.9(0)	76.3	528.9	3.0(80)	23.7	2.4
C = 6.7 eV	289.6														
LiPbPr-18	138.1														
MP08	55.7	928.2	3.5(0)	27.8	932.7	4.5(0)	72.2	4.5	531.7	2.5(0)	53.4	528.9	2.4(60)	46.6	2.8
C = 6.8 eV	289.8														
LiPbPr-19	137.5														
MP09	55.1	927.5	3.4(0)	28.1	032.1	4.9(0)	71.9	4.6	531.3	2.6(0)	64.5	528.4	2.7(40)	35.5	2.9
C = 7.4 eV	289.4														
Pr_6O_{11}	–														
MP011	–	928.8	4.4(0)	29.8	933.3	5.1(0)	70.2	4.5	531.0	3.1(0)	38.8	528.3	3.2(80)	61.2	2.7
C = 8.5 eV	289.2														
Pr_2O_3	–														
MP012	–	928.5	4.1(0)	32.5	932.9	4.6(0)	67.4	4.4	531.0	2.4(0)	26.1	528.7	3(40)	73.9	2.3
C = 10.3 eV	289.2														

Cette étude par ESCA n'a pas permis de mettre en évidence deux niveaux d'oxydation pour le praséodyme même si les rapports des concentrations atomiques O/Pr mesurés pour Pr_6O_{11} et Pr_2O_3 sont 2.2 et 1.57 respectivement, ce qui est en assez bon accord avec un rapport théorique de 1.8 et 1.5.

Dans le cas de l'oxyde de plomb, l'énergie de liaison observée correspond avec celle de Pb^{+2}.

6.2 Étude par diffraction des rayons-X

Dans le but de déterminer si pour un catalyseur Li-Pb-Pr_6O_{11}, la création d'une phase particulière ne serait pas à l'origine de son activité, certains essais furent réalisés afin de tenter de mettre en évidence la formation d'un oxyde mixte entre le plomb et le praséodyme.

Une classe de composé appelée perovskite pourrait théoriquement correspondre à la formation d'un oxyde mixte de type A^{+2} B^{+4} O_3 [15]. Pour ces composés, on peut évaluer un niveau de tolérance (τ) que détermine les rayons ioniques des différents ions O^{2-}, Pr^{+4} et Pb^{+2}, permettant la création d'une structure cubique à corps centré, représentative des perovskites.

Le niveau de tolérance est calculé à partir de l'équation suivante:

$$R_a + R_o = \tau\sqrt{2}(R_B + R_o)$$

Pour une perovskite de type A^{+2} B^{+4} O_3, τ doit se situer entre 0,77 et 0,9. Dans le cas ou A^{+2} est le plomb et B^{+4} est le praséodyme, τ est de 0,792, donc compatible avec la formation d'un perovskite.

Étant donné que le spectre R-X de référence pour le composé Pb-Pr-O_3 est inconnu, nous avons procédé par comparaison. Pour cela, nous avons préparé deux catalyseurs en suivant la même procédure que celle généralement employée pour la synthèse de perovskite. Il est bon de souligner que celle-ci s'apparente de très près à la procédure habituelle de préparation des catalyseurs. Seules les proportions de chacun des sels de départ furent changées afin d'avoir un rapport atomique Pb/Pr égal à un.

Le catalyseur identifié Pb-PrO_3-1 fut préparé à partir des nitrates de plomb et de praséodyme mélangés. Le catalyseur Pb-PrO_3-2 fut obtenus à partir d'oxyde de praséodyme (Pr_6O_{11}) commercial, mélangé avec du nitrate de plomb. Le catalyseur identifié PbO-Pr_6O_{11}-1 correspond au catalyseur 5% Li_2O - 20% PbO-Pr_6O_{11} ayant été soumis au mélange réactionnel pendant plusieurs heures.

Sur la figure 6.1 nous avons les trois spectres des différents catalyseurs. On peut remarquer que les spectres des deux préparations Pb-PrO_3-1 et Pb-PrO_3-2 sont très semblables mais diffèrent de celui de PbO-Pr_6O_{11}-1 correspondant au catalyseur usé.

Aux figures 6.2 et 6.3 sont comparés les spectres du $PbO_{1.44}$ avec celui du PbO-Pr_6O_{11}-1 et du Pr_6O_{11} (c.i. $PrO_{1.83}$) respectivement. Comme on peut le remarquer la composition du catalyseur se compare tout à fait avec l'un ou l'autre de ces deux composés, leurs spectres respectifs étant très semblable. Seules les intensités diffèrent mais ne permettent pas de différencier l'une ou l'autre des phases présentes ou si nous avons une somme des deux spectres.

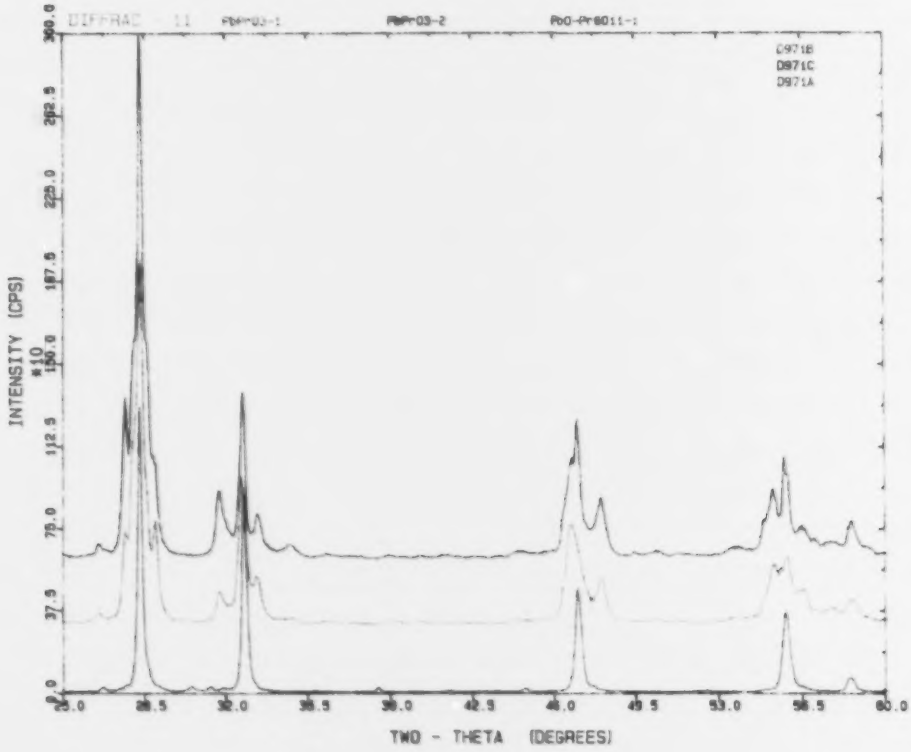


Figure 6.1: Spectre de diffraction des rayons-X pour les catalyseurs 53 w% PbO - 43 w% Pr_6O_{11}-1, 53 w% PbO - 43 w% Pr_6O_{11}-2, 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w% Pr_6O_{11}.

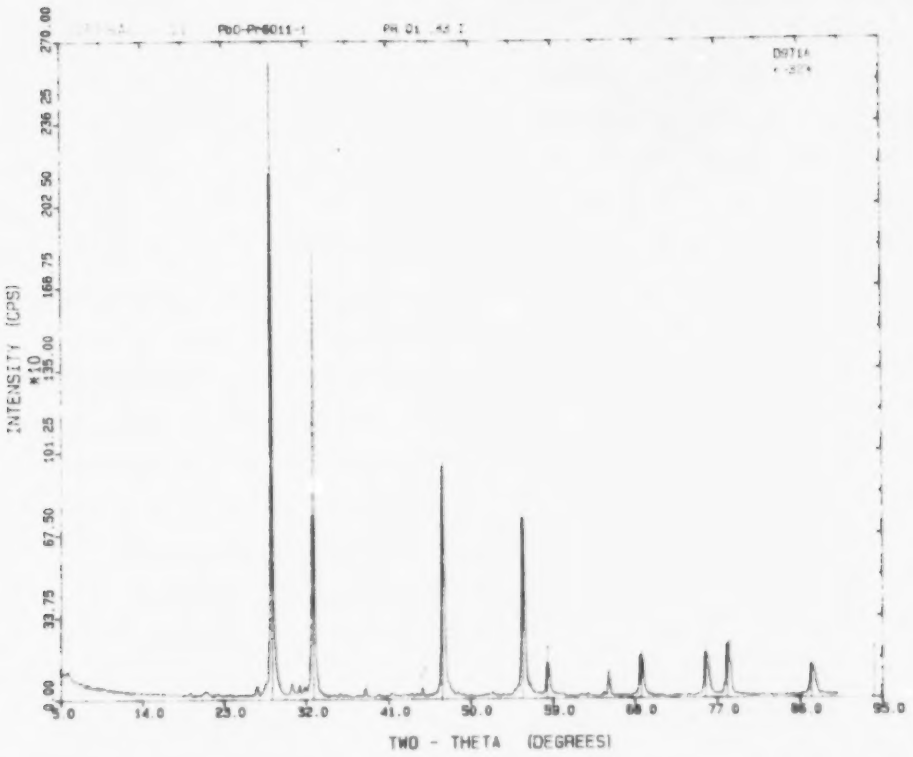


Figure 6.2: Comparaison des spectres de diffraction des rayons-X de 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w$ Pr_6O_{11} et Pr_6O_{11}.

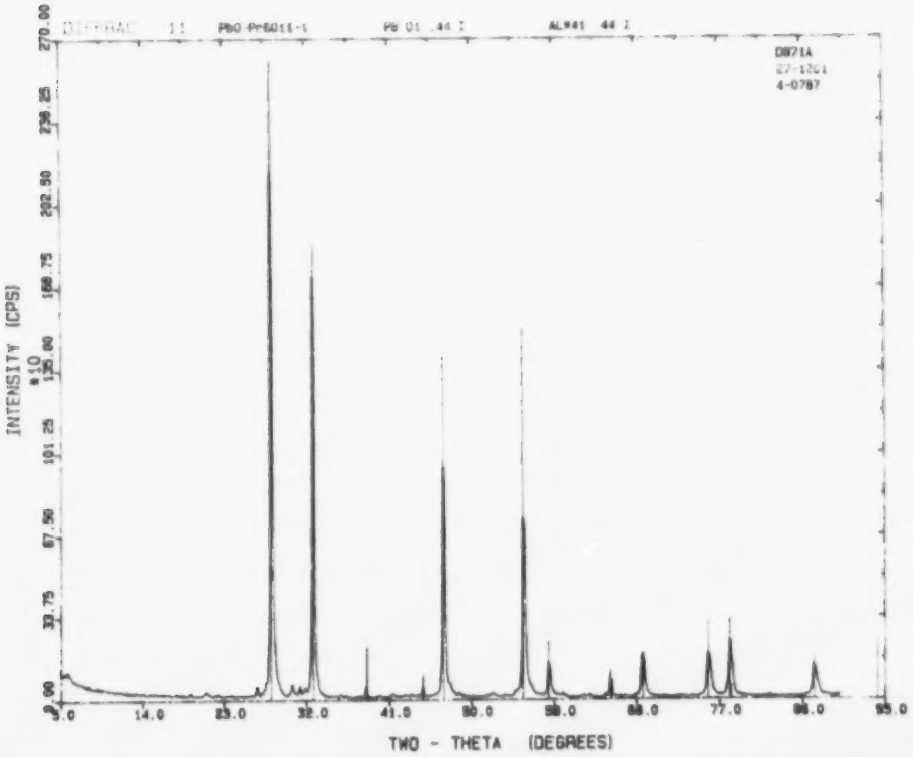


Figure 6.3: Comparaison des spectres de diffraction des rayons-X du $PbO_{1.44}$ et 5 w% Li_2O - 20 w% PbO - 75 w$ Pr_6O_{11}.

Aux figures 6.4 et 6.5 nous avons les spectres des Pb-PrO_3 et Pb-PrO_3-2 comparés à ceux des $PbO_{1.44}$, PbO_2 et PrO_2. Ici, contrairement au cas du Li-Pb-Pr_6O_{11}-1, l'identification est beaucoup plus difficile car on ne peut pas attribuer toutes les bandes à celles de composés connus. On retrouve dependant les bandes correspondant au $PrO_{1.83}$ ou $PbO_{1.44}$ dans chacun des spectres. On peut cependant remarquer sur la figure 6.1 que la préparation Pb-PrO_3-2 contiendrait plus de $PrO_{1.83}$ que la préparation Pb-PrO_3-1. Ce qui conduit à la conclusion que cette phase serait majoritaire dans le catalyseur.

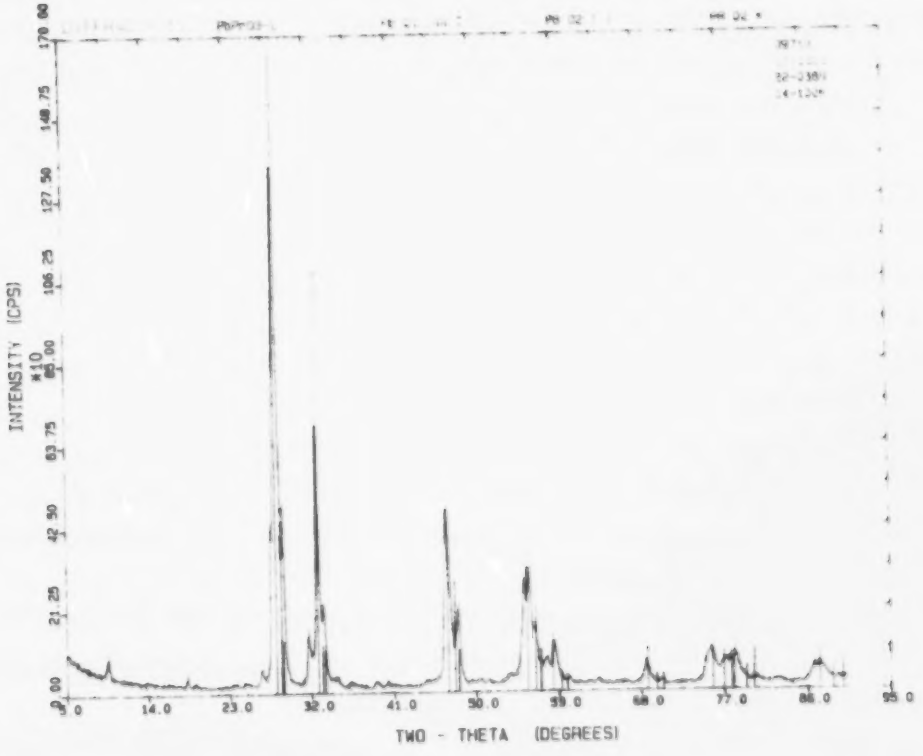


Figure 6.4: Comparaison des spectres de diffraction des rayons-X de 53 w% PbO - 43 w% Pr_6O_{11}-1 Pr_6O_{11}, $PbO_{1.44}$, PbO_2 et PrO_2 .

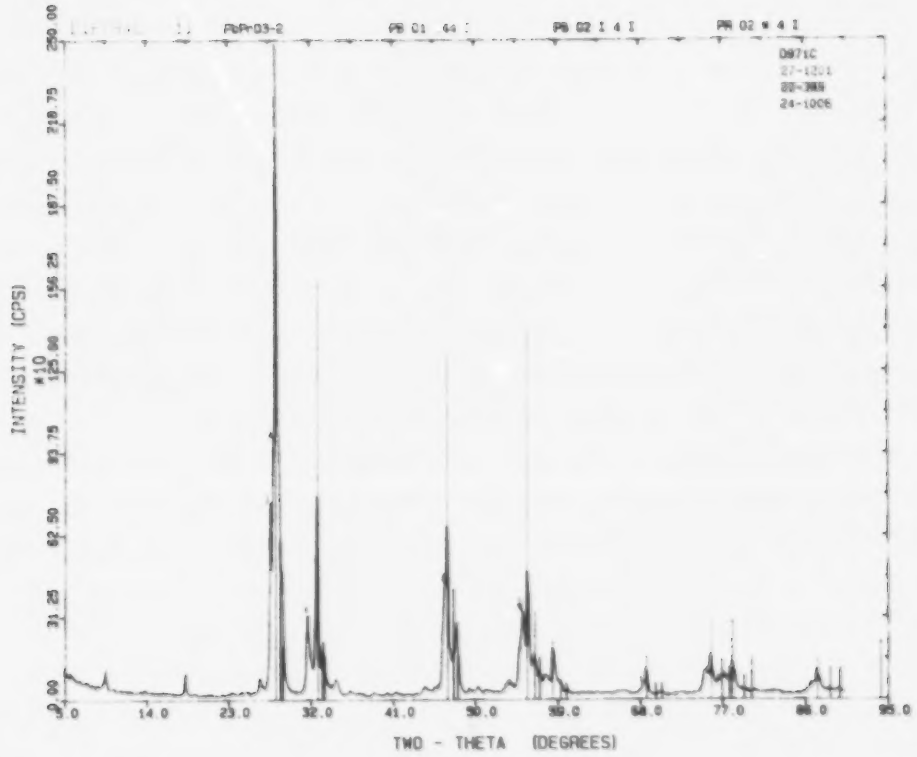


Figure 6.5: Comparaison des spectres de diffraction des rayons-X de 53 w% PbO - 43 w% Pr_6O_{11}-2, $PbO_{1.44}$, PbO_2 et PrO_2.

Ces essais tentés pour mettre en évidence la formation d'une nouvelle phase de type Pb-PrO_3 dans les catalyseurs Li-Pb-Pr_6O_{11}, ne permettent pas d'arriver à une conclusion définitive quant à la présence ou l'absence d'une telle phase. Même si l'on observe un spectre R-X différent pour le catalyseur que ceux obtenus avec les préparations Pb-PrO_3-1 et Pb-PrO_3-2, ou le rapport Pb/Pr est de 1, cela ne permet pas d'exclure la possibilité de la formation d'une nouvelle phase. En effet comme le rapport Pb/Pr est de 1/20, seulement 5% du praséodyme pourrait former une phase Pb-PrO_3, et une analyse plus détaillée serait nécessaire afin de pouvoir conclure. Il est également important de noter que les spectres R-X furent pris à température

ambiante et à l'air libre. Il serait certainement plus intéressant d'obtenir les mêmes spectres à 750°C, soit la température de la réaction et sous une même atmosphère. Ceci devrait être possible au cours de l'année 1989 au laboratoire de caractérisation de l'IREQ.

6.3 Analyses thermogravimétriques

Bien que la réduction partielle de l'oxyde de praséodyne n'ait pu être mise en évidence par ESCA, ceci fut possible en utilisant une thermobalance (Dupont 9900). Les résultats présentés à la figure 6.6 montrent effectivement que le degré d'oxydation du praséodyme dépend du pourcentage d'oxygène dans le méthane.

Cependant en présence de lithium une variation du poids du catalyseur beaucoup plus importante fut observée. Ce gain de poids en fonction du pourcentage d'oxygène, présenté à la figure 6.7 est associé à la formation de carbonate de lithium (ligne continue). Les carbonates seraient formés par une réaction avec le CO_2 suivant:

$$Li_2O + CO_2 \rightarrow Li_2CO_3$$

En plus il apparait que l'on observe pas la formation des carbonates seulement avec un mélange CH_4-CO_2 mais qu'il est nécessaire d'avoir un peu d'oxygène présent pour qu'ils se forment comme le montre la courbe pointillée de la figure 6.7.

Il est important de noter que la formation de carbonate de lithium peut avoir influencé l'analyse des résultats en mode pulsé. En effet si initialement le CO_2 formé au cours de la réaction entre le méthane et l'oxygène réagit pour donner des carbonates, la sélectivité sera alors surévaluée. L'importance de ce paramètre n'a pas été analysée en détail. Par contre dans le cas d'une alimentation continue d'un mélange méthane-oxygène, immédiatement après l'admission du mélange réactionnel on aura formation des carbonates. La sélectivité reportée après la formation ne sera donc pas affectée.

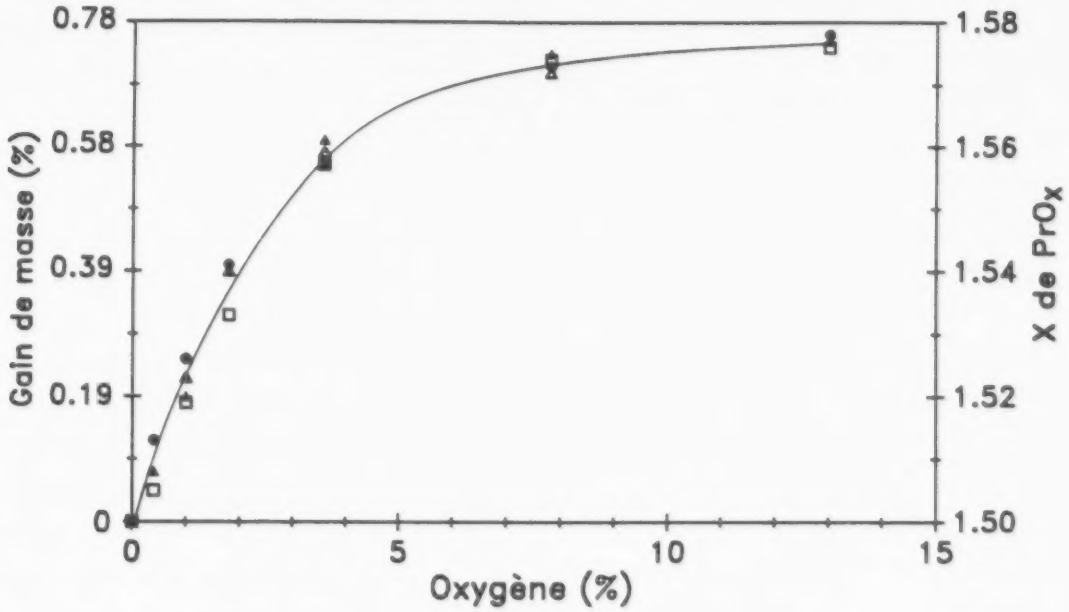


Figure 6.6: Détermination thermogravimétrique du niveau d'oxydation du praséodyme en fonction de la pression partielle d'oxygène à 750°C.

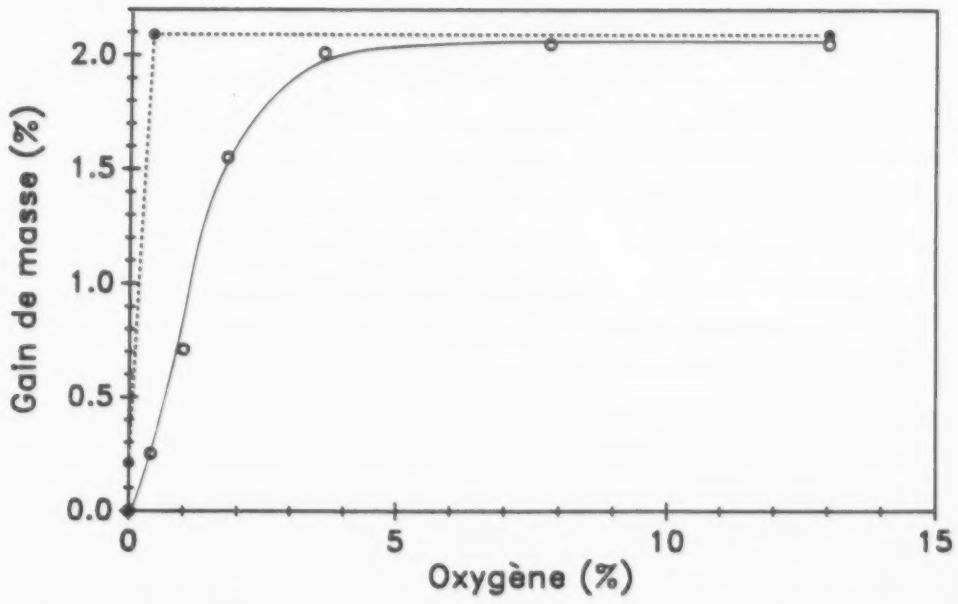


Figure 6.7: Analyse thermogravimétrique du catalyseur lithium-praséodyme en fonction de la pression partielle d'oxygène dans différentes atmosphères à 750°C. La ligne continue est avec un mélange méthane-oxygène, la ligne pointillée est avec un mélange méthane-oxygène et 7% de CO_2.

Chapitre 7

Comparaison avec des résultats de la littérature

Un tableau comparatif de résultats de la littérature ainsi que ceux obtenus avec le catalyseur Li-Pb-Pr_6O_{11} est présenté au tableau 7.1. Il fut tiré principalement de la revue de littérature publiée par Lee et Oyama [16] à laquelle furent ajoutés quelques autres résultats de la littérature qui sont parmi les plus intéressants. Le tableau est quelque peu différent de celui publiée par Lee et Oyama car un certain nombre d'erreurs s'y étaient glissées. Parmi les erreurs relevées, il y a les W/F des références 18 et 29, la surface spécifique de la référence 21 et le taux de conversion de la référence 24. En plus leurs calculs du taux de conversion sont inexacts. Le tableau 7.1 présente donc les valeurs recalculées.

On peut donc remarquer que parmi tous les résultats présentés au tableau 7.1, seuls trois autres catalyseurs conduisent à des taux de conversion du même ordre de grandeur que le catalyseurs Li-Pb-Pr_6O_{11}. Parmi ces trois, ceux de la référence 18 furent obtenus avec 0.015 gramme de catalyseurs alors que pour la référence 24, de 0.050 à 0.10 gramme de catalyseurs était utilisé.

Seuls les résultats de Doi *et al.* [32] furent obtenus dans des conditions comparables à celles utilisées au cours de cette étude soit: 0.5 gramme de catalyseur en absence de diluent inerte. Cependant aucune mention n'est faite quant à la stabilité du catalyseur.

Cette comparaison avec les résultats de la littérature permet donc de mettre en relief l'intérêt du catalyseur Li-Pb-Pr_6O_{11} car son activité se compare avec les meilleurs résultats de la littérature.

Table 7.1: Comparaison d'activité de divers catalyseurs

Catalyseur	SA	W/F	CH_4 Conv.	C2 Sélec.	Conc. CH_4	Vitesses		Ref.
	m^2/g	g*s/ml	%	%	%	umole/ m^2s	mmole/ g*h	
Sm_2O_3		2,4	0,9	99	17,8			17
Bi_2O_3-K_2CO_3/Al_2O_3	64	0,01	7,3	29	50	0,37	85	18
La_2O_3	3,9	2,4	9,4	47	17,5	0,02	0,3	19
PbO/SiO_2	0,17	1,8	9,2	43	50	1,44	0,9	20
$Mn(NO_3)_2/Al_2O_3$	1	7,1	11	45				11
PbO/SiO_2	1	5,5	7,7	70	70	0,15	0,6	22
Sm_2O_3	1,9	1,8	17	37	50	0,21	1,4	20
Sm_2O_3		2,4	15	73	50			17
PbO-Na_2O/Al_2O_3	14	2,4	20	52	51	0,04	1,8	22
Na_2CO_3/CaO		7,2	15	73	50			23
PbO/Al_2O_3	15	0,2	10,1	58	70	0,3	16,5	24
$LaAlO_3$	1,9	1,8	25	48	50	0,39	2,7	20
Sm_2O_3		0,6	31	42	17,9			25
Li_2CO_3/CaO		7,2	20	66				23
BaO/CaO	4,4	0,5	23	61	39,5	0,56	8,9	26
Li_2CO_3/MgO		7,2	23	64				23
$LiCl/TiO_2$		0,6	18	83				27
Mn_2O_3-$Na_4P_2O_7/SiO_2$		0,8	24	68				28
Li_2CO_3/MgO	2	0,75	29	58	7,62	0,19	1,4	29
$LiCl/MnO_2$		0,6	42	43				27
Li_2CO_3/MgO	2	0,6	43	45	7,62	0,27	2,0	29
$KNO_3/BaCO_3$		2,2	48	42				30
$LiCO_3/Sm_2O_3$		0,6	38	54				25
$LiCO_3/Sm_2O_3$		0,6	41	54				31
Li/ZnO		0,12	27	63,4	75		86	32
Li/ZnO		0,6	34,6	59,5	75		21	32
Li/ZnO		0,12	11,6	66,4	75		39	32
Li/ZnO		0,6	30,6	60,5	75		19	32
$LiPbPr_6O_{11}$	1,6	0,26	18	70	88	6,01	35	

Légende: SA: surface spécifique; W/F: masse du catalyseur par unité de débit des gaz; CH_4 Conv.: conversion du CH_4; C2 Sélec.: sélectivité de la conversion en produits de 2 carbones; Conc. CH_4: alimentation en réactif; Vitesses: vitesse de réaction selon les unités spécifiées.

Chapitre 8

Conclusions générales

Ce programme de recherche a permis de montrer que la conversion du méthane pouvait être réalisée dans un réacteur à lit fixe alimenté directement par un mélange méthane et oxygène. Dans ces conditions on a même observé une sélectivité allant jusqu'à 75% et ceci pour une concentration d'oxygène de 5%. Avec 12% d'oxygène la sélectivité était de 70%.

Parmi les catalyseurs étudiés, le catalyseur Li-Pb-Pr_6O_{11} est celui conduisant au rendement en éthane et éthylène le plus élevé. La meilleure sélectivité cependant fut observée pour Li-Pr_6O_{11}.

Les essais où nous avons utilisé le gaz naturel commercial au lieu du méthane ont permis de montrer que le gaz naturel peut-être utilisé directement même en présence de mercaptans.

Dans l'ensemble ce programme de recherche a conduit à des résultats très positifs concernant l'utilisation de catalyseurs hétérogènes pour la conversion du méthane en éthane et éthylène et ceux-ci dictent la poursuite des travaux de recherche dans cette voie.

Chapitre 9

Recommendations et avenues intéressantes

Étant donné les résultats obtenus avec l'oxyde de praséodyme utilisé comme support, une étude plus approfondie de divers catalyseurs préparés à partir d'oxyde de praséodyme, incluant les catalyseurs Li-Pr_6O_{11} et Li-Pb-Pr_6O_{11}, serait nécessaire. Parmi les voies intéressantes, demeure celle des perovskites même si les quelques essais effectués avec PbO-Pr_6O_{11} ne furent pas concluants. La mise en évidence d'une activité pour ce type de composés serait intéressante du point de vue de la brevetabilité car ils possèdent une structure unique.

Finalement des essais préliminaires très encourageants avec deux lits catalytiques successifs et une réalimentation en oxygène après le premier lit ont permis d'augmenter le rendement en éthane et éthylène de façon très significative comme on peut le voir sur la figure 9.1. En procédant de cette façon il fut possible d'obtenir un rendement de 18% par rapport à un rendement maximum de 12% sur un seul lit catalytique, soit une augmentation de 6%. Ces résultats préliminaires montrent de façon claire une avenue très intéressante à explorer afin de déterminer le rendement maximum qu'il est possible d'atteindre avec une seule passe sur une série de lits catalytiques.

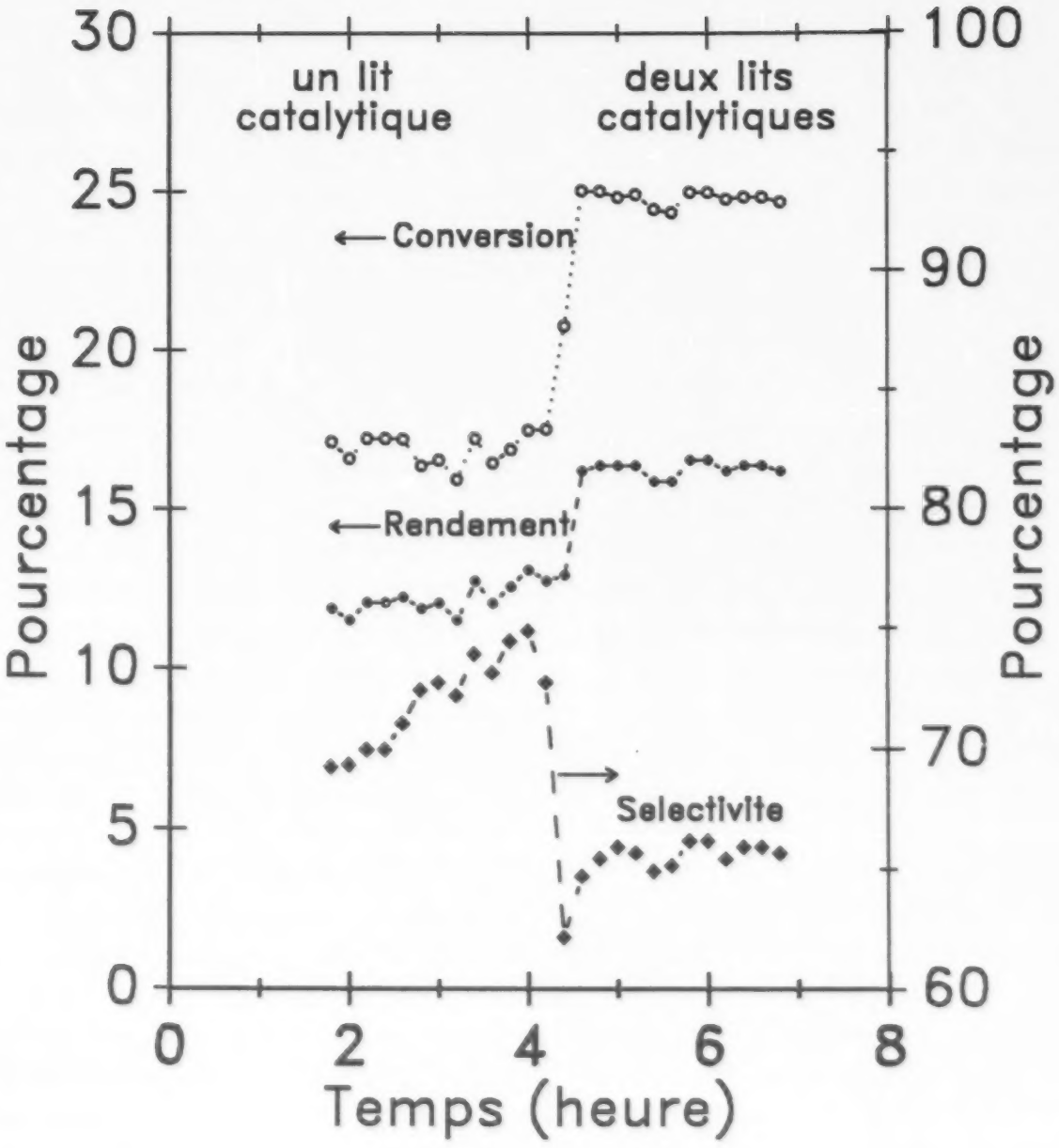


Figure 9.1: Résultats obtenus avec deux lits catalytiques en série et réalimentation en oxygène après le premier lit.

Bibliographie

[1] D. Lance, E.G. Elworthy, *Brevet français 352,687* (1905).

[2] N.R. Foster, *Applied Catalysis*, 19 pp. 1-11 (1985).

[3] C.J. Maiden, dans *"Methane Conversion", Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 36, pp. 1-17 (1988), Ed. D.M. Bibby, C.O. Chang, R.F. Howe and S. Yurchak, Elsevier.

[4] H.D. Gresser, N.R. Hunter, *Chemical Reviews*, 85 (4), pp. 234-244 (1985).

[5] N.R. Hunter, H.D. Gesser. L.A. Morton, P.S. Yarlagadda, *A.C.S. Symposium on Hydrocarbon Oxidation*, New Orleans, August 30 - September 4 (1987).

[6] P.S. Yarlagadda, L.A. Morton, N.R. Hunter, H.D. Gesser, *Fuel Science and Technology Int'l.*, 5(2), pp. 169-183 (1987).

[7] P.S. Yarlagadda, L.A. Morton, N.R. Hunter, H.D. Gesser, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, pp. 252-256 (1988).

[8] H.D. Gesser, N.R. Hunter, U.S. Patent 4,618,732 (1986).

[9] S.W. Benson, U.S. Patent 4,199,533 (1980).

[10] S.M. Senkan, *Chemical Engineering Progress*, 83 (12), pp. 58-61 (1987).

[11] G.E. Keller, M.M. Bhasin, *J. of Catalysis*, 73, 9-19 (1982).

[12] C.A. Jones, J.J. Leonard, J.A. Sofranko, U.S. Patent 4,560,821 (1985).

[13] D.R. Stull, *AIChE Monograph Series* 73 (10) (1977).

[14] M.P. Mulyava, G.V. Schclemelev, V.V. Scheveluk, *Teor. Eksp. Klim.*, vol. 20 (4), pp. 501-502 (1984).

[15] F.S. Galasso, dans *"Structure Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds"*, Pergamon Press (1969).

[16] J.S. Lee, S.T. Oyama, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 30(2), pp. 249-280 (1988).

[17] K. Otsuka, K. Jinno and A. Morikawa, *J. Catal.*, 100, 353 (1986).

[18] I.T. Ali Emesh and Y. Amenomiya, *J. Phys. Chem.*, 90, 4785 (1986).

[19] C.-H. Lin, K.D. Campbell, J.-X. Wang and J.H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, 90, 534 (1986).

[20] H. Imai and T. Tagawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 52 (1986).

[21] W. Bytyn and M. Baerns, *Appl. Catal.*, 28, 199 (1986).

[22] J.A. Roos, A.G. Bakker, H. Bosch, J.G. Van Ommen and J.R.H. Ross, *Catalysis Today*, 1, 133 (1987).

[23] J.B. Kimble and J.H. Kolts, *AIChE Spring Meeting*, New Orleans. 1986.

[24] W. Hinsen, W. Bytyn and M Baerns, *Proc. 8th Int. Cong. Catal.*, 3, Verlag Chemie, Weinheim, p. 581, 1984.

[25] K. Otsuka, Q. Liu, M. Hatano and A. Morikawa, *Chem. Lett.*, 467 (1986).

[26] N. Yamagata, K. Tanaka, S. Sasaki and S. Okazaki, *Chem. Lett.*, 81 (1987).

[27] K. Otsuka, Q. Liu, M. Hatano and A. Morikawa, *Chem. Lett.*, 903 (1986).

[28] C.A. Jones, J.J. Léonard and J.A. Sofranko, *Energy and Fuels*, 1, 12 (1987).

[29] T. Ito, J.-X. Wang, C.-H. Lin and J.H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* 107, 5062 (1985).

[30] K. Aika, T. Moriyama, N. Takasaki and E. Iwamatsu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1211 (1986).

[31] K. Otsuka, Q. Liu and A. Morikawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 586 (1986).

[32] T. Doi, Y. Utsumi, I. Matsuura, *Proceedings of the 9th Int. Cong. in Catalysis*, vol. 2, pp. 937-943 (1988).

Annexe A

Analyse par la technique ESCA de quatre catalyseurs au lithium-plomb-praséodyme et de deux oxydes de praséodyme

Rapport présenté au Département de génie chimique de l'Université Laval et à l'Institut de Recherche d'Hydro-Québec par le laboratoire d'analyse de surface du GRAPS

Faculté des sciences et de génie

Université Laval

Juillet 1988

Analyse par la technique ESCA de quatre catalyseurs au lithium-plomb-praséodyme et de deux oxydes de praséodyme

Rapport présenté au Département de génie chimique de l'Université Laval et à l'Institut de Recherche d'Hydro-Québec par la laboratoire d'analyse de surface du GRAPS

Faculté des sciences et de génie

Université Laval

Juillet 1988

I. Introduction

- Les échantillons sous forme de poudre ont été versés dans des coupes en acier inoxydable et analysés par ESCA sans autre forme de manipulation.

- Pour les échantillons reçus dans un emballage scellé, sous atmosphère inerte, l'exposition à l'air ambiant a été d'une durée estimée à 2-3 minutes maximum, avant l'introduction dans la chambre de pompage primaire.

II. Présentation des résultats

- Les spectres généraux ont été enregistrés avec les deux sources (Al et Mg) pour les catalyseurs, mais pas pour les oxydes de praséodyme. Ces spectres généraux sont enregistrés à basse résolution, avec une énergie de passage de 50 eV.

- Des spectres détaillés à haute résolution ont été enregistrés pour C, O, Pr, Pb.

- Le lithium a été enregistré sous forme de spectre restreint (55-75 eV) mais à basse résolution (50 eV d'énergie de passage); la raison en est que, suite à sa section efficace de production très faible, le lithium n'apparaît pas sur les spectres généraux enregistrés dans les conditions usuelles; une étude de lithium à haute résolution aurait demandé beaucoup de temps de comptage.

- Le tableau 1 présente les spectres qui ont été enregistrés; les catalyseurs sont identifiés par la date (jour) figurant sur le flacon reçu, à l'exception du XX pour lequel la date était inconnue.

- Tous les spectres originaux sont joints au présent rapport.

Echantillons	Source	Nom du spectre
Li-Pb-Pr-25	Mg	MP01, MP03
	Al	MP02, MP04
Li-Pb-Pr-XX	Mg	MP05
	Al	MP06
Li-Pb-Pr-18	Al	MP07
	Mg	MP08
Li-Pb-Pr-19	Mg	MP09
	Al	MP010
Pr_6O_{11}	Mg	MP011
Pr_2O_3	Mg	MP012, MP012A

Tableau 1

III. Exploitation quantitative

- Un calcul de la composition apparente a été effectué; ce calcul est valide strictement si le solide est homogène en composition dans le volume analysé par ESCA; s'il ne l'est pas, ce calcul fournit des concentrations apparentes.

- Dans le cas d'un matériau inhomogène comme un catalyseur à métal supporté, les concentrations apparentes peuvent dépendre de la dispersion, de la taille des cristallites et de la ségrégation de la phase supportée (réf. 1), pour une charge donnée en métal.

- Ce calcul tient compte des sections efficaces d'ionisation incluant le paramètre d'asymétrie angulaire, du libre parcours moyen des électrons dans la matière, et de la variation de la transmission de l'analyseur en fonction de l'énergie cinétique des électrons analysés (réf. 2).

- Le tableau 2 présente les résultats de ce calcul; les concentrations relatives sont exprimées en pourcentage atomique.

Echantillons	Eléments détectés					
	Li	Pb	Pr	O	C	Na
Li-Pb-Pr-25	22.8	3.8	5.4	50.9	12.1	4.9
Li-Pb-Pr-XX	37.4	0.3	1.3	45	13.6	2.4
Li-Pb-Pr-18	15.9	8.9	9.4	48.3	13.4	4
Li-Pb-Pr-19	25.6	4.3	6.1	50.7	11.1	2.2
Pr_6O_{11}	-	-	28.1	62.6	9.3	-
Pr_2O_3	-	-	36	56.4	2.5	5

Tableau 2

Commentaires

- Du sodium est observé sur tous les catalyseurs et sur Pr_2O_3, mais pas sur Pr_6O_{11}.

- Du carbone est observé sur tous les échantillons, ce qui est utile pour la correction des énergies de liaison lues.

- Les concentrations en lithium pourraient sembler élevées compte-tenu du fait que le lithium est difficilement observable; comme expliqué plus haut, cela tient à la très faible section efficace de photo-ionisation du Li(1s) qui est 500 fois plus faible que celle du $Pr3d_{5/2}$.

- Il est intéressant de noter que les rapports de concentrations atomiques O/Pr mesurés sont 2.2 et 1.57 pour Pr_6O_{11} et Pr_2O_3 respectivement, ce qui est en assez bon accord avec la stoichiométrie "théorique" (1.8 et 1.5 respectivement), surtout dans le cas de Pr_2O_3; il y a toutefois lieu de se poser la question de savoir si ce n'est pas fortuit, sachant notamment que deux espèces d'oxygène sont observées pour sur les oxydes, comme il sera souligné plus bas.

IV. Exploitation des spectres détaillés

- Les spectres de carbone révèlent tous deux pics; nous admettons que le pic de basse énergie de liaison est attribuable au carbone de type hydrocarbure et a une énergie de liaison de 285.0 eV; cette procédure admet que les échantillons sont suffisamment semblables du point de vue chimique pour que ce carbone présente une énergie de liaison constante; de fait, une telle procédure peut être discutable (réf. 3), mais c'est la seule qui était envisageable dans le cas de ces échantillons pour lesquels aucune référence interne n'était disponible.

- Compte tenu de cette correction, nous avons pu évaluer les énergies de liaison des autres éléments: cette correction est nécessaire à cause, rappelons-le, de la charge électrique qui apparaît sur les échantillons électriquement isolants lors de l'analyse ESCA.

1- Considérations préliminaires

- En plus de la détermination des énergies de liaison des éléments d'intérêt, l'exploitation préliminaire des résultats à consisté en la résolution en deux composantes des signaux de Pr $3d_{5/2}$ et de O1s: les spectres de ces raies montrent en effet qu'on peut manifestement les décomposer en deux composantes au moins. Il est possible que les spectres de Pr$3d_{5/2}$ puissent comporter plus de deux composantes mais nous avons voulu, dans cette étude préliminaire, principalement comparer les spectres entre eux, et ce, de manière rapide.

- A propos de l'exploitation des spectres de praséodyme, il est bon de noter qu'aucune référence sur Pr et ses composés n'est disponible dans les deux ouvrages habituellement consultés par l'analyste (réf. 2 et 4). A la constatation de ce fait, nous avons demandé qu'une recherche bibliographique soit effectuée pour faciliter l'exploitation et l'interprétation rapide des spectres. Un article a pu être obtenu rapidement suite à cette recherche (réf. 5). Toutefois nous considérons que les informations contenues dans cet article ne permettent pas d'exploiter les spectres de Pr et nous

Echantillon Spectres Correction	Es: Li,Pb C2	Pr 3d5/2							O1s						
		Pr1			Pr2			Pr	O1			O2			O
		Eb	(G/L) Δ	%	Eb	(G/L) Δ	%	E2-E1	Eb	(G/L) Δ	%	Eb	(G/L) Δ	%	E1-E2
LiPbPr-25 MP03 C=7.3eV	137.5 55.2 289.6	928.5	3.7(0)	27.5	932.7	4.3(0)	72.5	4.2	531.2	3.0(0)	81.4	528.7	2.6(70)	18.6	2.5
LiPbPr-XX MP05 C=6.7eV	137.3 54.8 289.6	928.4	3.9(0)	31	932.8	5.0(0)	69	4.4	531.3	2.9(0)	76.3	528.9	3.0(80)	23.7	2.4
LiPbPr-18 MP08 C=6.8eV	138.1 55.7 289.8	928.2	3.5(0)	27.8	932.7	4.5(0)	72.2	4.5	531.7	2.5(0)	53.4	528.9	2.4(60)	46.6	2.8
LiPbPr-19 MP09 C=7.4eV	137.5 55.1 289.4	927.5	3.4(0)	28.1	932.1	4.9(0)	71.9	4.6	531.3	2.6(0)	64.5	528.4	2.7(40)	35.5	2.9
Pr_6O_{11} MP011 C=8.5eV	- - 289.2	928.8	4.4(0)	29.8	933.3	5.1(0)	70.2	4.5	531.0	3.1(0)	38.8	528.3	3.2(80)	61.2	2.7
Pr_2O_3 MP012 C=10.3eV	- - 289.2	928.5	4.1(0)	32.5	932.9	4.6(0)	67.4	4.4	531.0	2.4(0)	26.1	528.7	3(40)	73.9	2.3

Tableau 3

avons poursuivi la recherche bibliographique. Nous incluons ces références au présent rapport car, d'une part, cette recherche a nécessité un temps appréciable et d'autre part, elle a permis de récolter quelques spectres et informations utiles sur Pr et ses composés, ainsi que de constituer une base pour l'interprétation des spectres des terres rares en général et l'exploitation détaillée qui pourra être éventuellement effectuée relativement aux spectres des oxydes de Pr et des catalyseurs Li-Pb-Pr. Cette liste non exhaustive comprend les références 6 à 20.

2- Présentation des résultats

- Le tableau 3 présente un condensé des résultats de l'exploitation des données obtenues; dans la première colonne sont rappelés les numéros d'échantillons, les spectres et la correction de charge; viennent ensuite les énergies de liaison de Li, Pb et de la deuxième composante du carbone Cls; ensuite sont portées les informations relatives aux deux composantes, notées 1 et 2, de Pr $3d_{5/2}$ et Ols, notées E_B, Δ(G/L) et %: ces notations réfèrent respectivement à l'énergie de liaison E_B, la largeur du pic à mi-hauteur Δ , le rapport Gauss-Lorentz G/L du pic utilisé pour la synthèse, et enfin le pourcentage % de chaque composante relativement à la totalité de l'intensité de la raie considérée; enfin une colonne E_2-E_1, montre la différence entre les énergies de liaison des deux composantes Pr et O.

- Dans le tableau 3, toutes les énergies de liaison sont exprimées en eV.

- Toutes les énergies de liaison du tableau 3 sont exprimées à $\pm$ 0.2 eV près, à l'exception de celle du lithium, déterminée à $\pm$ 0.6 eV près, pour des raisons évoquées auparavant; les différences E_2-E_1 sont connues à $\pm$0.2 eV également.

- Les synthèses de pic dont sont tirées les informations du tableau 3 sont présentées sur les graphiques des figures 1 à 12.

V. Discussions et commentaires

Il est bon de rappeler que l'exploitation et les commentaires relatifs aux données enregistrées dans la présente étude ne doivent être considérées que comme des guides pour une éventuelle étude plus approfondie; les discussions seront donc succintes et partielles et se borneront souvent à souligner plus explicitement certaines tendances exprimées dans le tableau 3.

V-1 Pr_2O_3

- Un spectre de Pr_2O_3 a pu être trouvé dans les références 15 et 16: le Pr $3d_{5/2}$ est présenté et dans les deux références, on observe un signal composé de deux pics, le moins intense ayant la plus petite énergie de liaison. Le résultat obtenu dans la présente étude est semblable à celui de la référence 15. Le spectre de la référence 16 présente une résolution meilleure, les deux composantes étant nettement séparées, probablement grâce à un chauffage de l'échantillon, tel que rapporté en 16. L'écart entre les deux composantes est de 5 et 4.6 eV (réfs. 15 et 16 respectivement) en excellent accord avec la valeur 4.4 eV (tableau 3). La référence 18 donne une séparation de 4 eV pour $Pr_2O_3 \cdot 3H_2O$, sans présenter de spectre. Cette référence indique aussi un rapport d'intensité des composantes de 0.46 ce qui est en excellent accord avec le rapport extrait du tableau 3 ($32.5 \div 67.4 = 0.48$). Cette référence indique aussi que le rapport d'intensité des composantes de Pr $3d_{3/2}$ est de 0.7, ce qui est nettement plus élevé que pour Pr $3d_{5/2}$ et ce qui est en accord avec nos observations (comparer $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$, spectre MP03, région 5). Il est bon de noter également qu'un léger épaulement est observé du côté des hautes énergies de liaison du signal Pr $3d_{3/2}$, en accord avec la référence 16 où cet épaulement est toutefois beaucoup plus évident. Un épaulement similaire est observé dans PrF_3 (réf. 19). Sans entrer dans les détails, mentionnons que ces pics et satellites 3d de Pr révèlent des processus de transfert de charge accompagnant la photo-ionisation primaire (effets dans l'état final).

- Le pic 01s d'oxygène du Pr_2O_3 révèle deux composantes. Celle de basse énergie est la moins intense et ce signal est en accord avec les résultats de la réf. 16. Le pic de basse énergie est caractéristique de l'oxygène de l'oxyde (réfs 4 et 16). Le pic de haute énergie pourrait provenir, selon la référence 16, de CO_2 absorbé, révélé par une espèce CO_3^{--}. De fait, l'énergie que nous observons pour cette composante, 531.0 eV, est compatible avec cette interprétation ($CaCO_3$: 531 eV, réf. 4; CO_3^{--}: 532 eV, réf. 21).

- Il est également intéressant de noter que la référence 16 rapporte l'observation sur Pr_2O_3 de deux pics de carbone, celui de basse énergie attribué au carbone de type hydrocarbure, et l'autre à un carbonate. De fait, l'énergie de cette dernière composante, 289.2 eV, est effectivement compatible avec un carbonate (289.3 et 289.8 eV pour Na_2CO_3 et $NaHCO_3$, réf. 4).

- Signalons enfin que nous ne pouvons pas comparer nos valeurs des énergies de liaison de Pr3d avec celles de la référence 16 car dans cet article les auteurs fournissent les énergies cinétiques non corrigées pour la charge.

V-2 Pr_6O_{11}

- Aucun spectre de bonne qualité n'a pu être trouvé relativement au Pr3d de Pr_6O_{11}.

- Le seul spectre actuellement disponible est un spectre de Pr_6O_{11} sur SiO_2 et Pr_6O_{11}-R h/SiO_2, référence 5. Les auteurs prétendent avoir mis en évidence les composantes associées à PrIII et PrIV, et ils ont même chiffré les rapports d'intensité de ces deux espèces. La méthode utilisée pour ce faire n'est pas décrite, aucune synthèse de pic n'est présentée, ni aucune valeur des énergies de liaison. Les spectres présentés ayant des rapports signal/bruit faible, il est très difficile de suivre les auteurs dans leur démarche de quantification PrIV/PrIII. Tout ce qui semble visible d'après les spectres publiés est une augmentation de l'ordre de 10% de la largeur du signal Pr $3d_{5/2}$ après réduction à basse température. Les auteurs inter-

prètent leurs spectres comme démontrant une réduction partielle de Pr_6O_{11} en Pr_2O_3. De fait, il est difficile de comprendre comment les auteurs aboutissent à leur estimation quantitative sachant que le signal Pr $3d_{5/2}$ de Pr_6O_{11} est une somme d'au minimum 4 composantes (2 pour Pr_2O_3, voir plus haut, et probablement 2 au moins pour Pr_6O_{11}).

- En ce qui concerne le spectre Pr3d qui a été obtenu dans la présente étude de Pr_6O_{11}, il faut signaler que la largeur totale pour Pr $3d_{5/2}$ est de 8.5 eV, comparativement à 8.0 eV pour Pr_2O_3. Cette variation, relativement faible, ne va pas toutefois dans le sens des résultats de la référence 5, tels que commentés plus haut.

- De fait, en ce qui concerne nos résultats, une différence appréciable entre Pr $3d_{5/2}$ de Pr_2O_3 et de Pr_6O_{11} est la largeur du signal (satellites compris): le tableau 3 montre des énergies de liaison semblables, un écart E_2-E_1 comparable, des proportions voisines. Seules les largeurs des composantes sont plus grandes pour Pr_6O_{11}, ce qui explique une plus grande largeur totale pour Pr3d, résultat qualitativement compatible avec l'éventuelle présence de deux états de valence dans Pr_6O_{11}.

- L'examen du signal O1s montre, là aussi, des résultats semblables entre Pr_2O_3 et Pr_6O_{11}, avec toutefois une plus grande proportion d'oxygène de "contamination" pour Pr_6O_{11}.

- De l'observation de Pr3d seulement, on doit conclure que les différences entre Pr_2O_3 et Pr_6O_{11}, du moins sur les échantillons analysés, sont faibles et semblent difficiles à utiliser pour une interprétation quantitative et même qualitative des catalyseurs au Pr.

V-3 Catalyseurs Li-Pb-Pr

- En ce qui concerne le lithium, les valeurs des énergies de liaison étant connues à $\pm$ 0.6 eV, il n'y a pas à commenter sur d'éventuelles variations d'un échantillon à un autre. Les valeurs obtenues sont compatibles avec les valeurs publiées (réf. 4).

- Pour le Pb toutes les valeurs des énergies de liaison sont en bon accord, avec toutefois une valeur un peu plus élevée pour 18, 138.1 eV au lieu de 137.3-137.5 eV pour les autres. Il n'y a pas lieu de croire à une mauvaise correction d'énergie pour 18 par rapport aux autres, puisqu'on observe des valeurs très comparables pour Pr_1, Pr_2, O_2. La valeur de O_1 pour 18 est, elle aussi, un peu supérieure à celle de O_1 pour les autres catalyseurs. On peut proposer, que le Pb observé est dans l'état de valence 2, d'après la référence 4. Il est bon de remarquer qu'il existe, dans la littérature, une assez grande dispersion des énergies de liaison de PbO, par exemple, (137.4-138.2 eV, réf. 4).

- En ce qui concerne l'oxygène, on remarquera qu'il existe quelques variations de l'énergie de liaison des composantes selon les échantillons. Le point le plus marquant est la prépondérance du pic, "contamination" de O1s pour les catalyseurs. Rappelons que c'était l'inverse pour Pr_2O_3 et Pr_6O_{11}.

- La composante de haute énergie du C1s montre une faible dispersion de son énergie de liaison (289.4-289.8 eV), ce qui semblerait indiquer la présence d'une même espèce sur les quatre catalyseurs. Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles observées sur Pr_2O_3 et Pr_6O_{11} mais sont encore compatibles avec l'attribution au carbonate.

- En ce qui concerne le praséodyme, on constate au tableau 3 que les valeurs des énergies de liaison de Pr_1 et Pr_2 sont proches pour 25, XX et 18, mais qu'il y a diminution sensible pour Pr_1 et Pr_2 de 19. A ce point de vue, ce catalyseur se démarque nettement des autres sans que les spectres de référence de Pr_2O_3 et Pr_6O_{11} puissent pour autant aider à l'interprétation.

- L'examen des spectres de Pr3d montre une progression dans la hauteur apparente de la composante Pr_1 (celle de basse énergie de liaison). Cette progression peut se traduire schématiquement comme suit: 25 < 18 < 19 < XX. En mesurant les largeurs à demi-intensité de Pr $3d_{5/2}$, on observe la même progression: 6.8 eV (25) < 8.3 eV (18) < 8.7 eV (19) < 9.5 eV (XX). Il est clair qu'il existe des différences tout à fait significatives entre

ces spectres. Mentionnons que le tableau 3 ne met pas ces différences en évidence avec autant de relief. Ceci tient au fait que les intensités indiquées au tableau 3 sont les intensités mesurées en terme des surfaces des composantes (et non des hauteurs) et que ces surfaces prennent en compte les largeurs respectives des composantes, alors les hauteurs apparentes sont le résultat d'une combinaison des intensités, largeurs et séparation des composantes. Il est bon de noter que, même si les différences d'intensité des Pr_1 sont faibles, ces intensités peuvent être classées dans le même ordre que les hauteurs apparentes. Il en est d'ailleurs de même pour les largeurs Δ de la composante Pr_2 (la plus intense).

- Malgré les différences observées entre les spectres Pr 3d des catalyseurs, il est difficile de proposer une amorce d'interprétation de ces différences, surtout que les spectres de référence (Pr_2O_3 et Pr_6O_{11}) sont de peu d'aide. Signalons que les catalyseurs 18 et 19 sont les plus "proches" de Pr_2O_3 et Pr_6O_{11} en ce qui concerne la forme du Pr3d (voir plus haut la discussion au sujet de l'énergie de liaison du #19).

- Mentionnons qu'il ne semble pas exister de corrélation entre la largeur de Pr3d des catalyseurs et la correction de charge, ce qui tend à indiquer que ces différences entre les catalyseurs ne sont pas dues à des effets de charge non uniforme. De fait les quatre catalyseurs présentent une charge statique comparable, nettement inférieure d'ailleurs à celle des échantillons de référence.

V-4 Discussions additionnelles

- Il est surprenant à prime abord de constater que Pr_2O_3 et Pr_6O_{11} présentent des spectres aussi peu différenciés. On pourrait se poser la question de savoir si les échantillons analysés correspondent bien à ces oxydes. L'accord entre les résultats de Pr_2O_3 obtenus dans cette étude et les résultats publiés assure de la bonne qualité en surface du Pr_2O_3. En ce qui concerne Pr_6O_{11}, comme c'est la phase la plus stable du Pr oxydé, il n'y aurait pas lieu de suspecter la composition de surface.

- Il y a alors lieu, dans ces conditions, de considérer que Pr_6O_{11} n'est peut-être pas le meilleur échantillon pour mettre en évidence le PrIV, bien que les auteurs de la référence 5 prétendent l'avoir observé sur Pr_6O_{11}. En plus des réserves que l'on peut émettre relativement à ce travail, il faut noter que la référence 16 présente un spectre de PrIV (raie 4d), mais enregistré sur $BaPrO_3$. Il faut souligner que $BaPrO_3$ et Pr_2O_3 ont été préparés à partir de Pr_6O_{11}, mais que Pr_6O_{11} ne semble pas avoir donné lieu à une étude ESCA.

- L'autre question qui se pose est de savoir si le choix du signal 3d du Pr est le plus judicieux pour mettre en évidence le PrIV: comme mentionné au paragraphe précédent, le seul spectre relatif au PrIV trouvé jusqu'à présent dans la littérature concerne la raie 4d et non la 3d (réf. 16), alors que des comparaisons entre CeIII et CeIV ont été faites sur les niveaux 3d du cérium, dans la même étude. Le choix initial du Pr3d a été dicté d'une part parce que les niveaux 3d du Pr sont les plus intenses, d'autre part parce que, en général, ce sont les pics utilisés pour les métaux de transition et certains lanthanides et enfin parce que la référence 5 permettait de penser que le Pr3d pouvait donner des informations pertinentes.

- Des différences significatives ont effectivement été trouvées, selon la référence 16, entre le Pr4d de Pr_2O_3 et le Pr4d de $BaPrO_3$: alors que le Pr4d de PrIII présente une structure de 4 pics non résolus de largeur environ 12 eV, dans PrIV de $BaPrO_3$, le signal 4d a une structure large d'environ 30 eV, avec 8 composantes dont 4 clairement résolues. Il faut souligner, que dans le cas des catalyseurs Li-Pb-Pr, il pourrait y avoir interférence entre le Pb4f et le pic de haute énergie de liaison du Pr4d caractéristique de la valence 4.

- Au vu de la similitude qui existe dans les modifications qui surviennent au spectre 4d lorsqu'on passe de la valence 3 à la valeur 4 entre le cérium et le praséodyme (réf. 6), on pourrait se demander si une certaine similitude ne pourrait pas se retrouver dans les spectres 3d. Ce fait serait intéressant car le 3d de CeIV est très différent du 3d de CeIII, avec notamment la présence d'une structure caractéristique étroite située à

une énergie de liaison de 35 eV plus élevée que la structure avec l'énergie la plus faible (réfs. 4, 16, 22). Une telle analogie ne pourrait être assurée sur le plan théorique que par une connaissance appropriée des transitions électroniques conduisant à l'état final et il est bon de noter qu'il ne semble pas y avoir accord justement sur l'interprétation des structures complexes de la photoionisation 3d de CeO_2, du moins d'après les travaux qui ont été consultés jusqu'à présent.

- D'un point de vue pratique, rappelons qu'aucun spectre 3d de PrIV n'a été trouvé dans la littérature, de sorte qu'il n'est pas possible de statuer sur l'existence d'une raie haute énergie associée à la valence 4 comme dans le cas du cérium. Nous avons examiné les spectres Pr3d des catalyseurs, Pr_2O_3 et Pr_6O_{11}, d'après les spectres généraux (les spectres détaillés ont été enregistrés avec une fenêtre de 20 eV seulement) et les spectres agrandis et traités (soustraction d'un fond linéaire) sont présentés sur les figures 13 à 18). De fait, on peut observer un pic assez net à 35 eV du pic principal sur 25 (MP01) et 18 (MP08) alors que le rapport signal/bruit est trop faible sur les autres pour tirer une conclusion.

VI Conclusions

- Une étude par ESCA de quatre catalyseurs Li-Pb-Pr a été entreprise. Elle a permis de mesurer les compositions de ces catalyseurs.

- Une étude haute résolution des spectres de Pb a été réalisée.

- Une étude haute résolution du Pr a été entreprise pour les catalyseurs, ainsi que pour deux échantillons de référence Pr_6O_{11} et Pr_2O_3. Cette étude n'a toutefois pas permis de tirer des informations nettes sur l'état de valence du Pr dans les catalyseurs.

- Suite à une discussion fondée sur les résultats de l'étude et sur l'examen des travaux publiés, on pourrait proposer de poursuivre l'investigation selon l'une ou l'autre des lignes suivantes:

- étude du pic 3d de Pr à haute résolution sur une gamme d'énergie plus étendue;
- étude à haute résolution du pic 4d du Pr;
- utilisation d'un autre échantillon de référence pour la valence 4 du Pr.

VII Références

1. S. Kaliaguine et al., J. Phys. Chem. 91 (1987) 2886.
2. "Practical Surface Analysis by AES and XPS", eds. D. Briggs et M.P. Seah, J. Wiley 1983.
3. P. Swift, Surf. Interf. Sci. 4 (1982) 47.
4. "Handbook of XPS", éds. C.D. Wagner et al. Perkin-Elmer Corp., 1979.
5. Duun-Hua et al., Appl. Catal. 35 (1987) 77.
6. A.J. Signorelli, R.G. Hayes, Phys. Rev. B 8 (1973) 81.
7. J.F. Herbst et al. Phys. Rev. B 22 (1980) 531.
8. G.K. Wertheim, M. Campagna, Solid State Comm. 26 (1978) 553.
9. B.D. Padalia, V. Prabhawalkar, J. electr. Spectr. 36 (1985) 11.
10. G. Grecelius et al. Phys. Rev. B 18 (1978) 6519.
11. F.P. Netzer, J.A.D. Matthew, Rep. Prog. Phys. 49 (1986) 621.
12. L.C. Gupta et al., Phys. Rev. B 23 (1981) 4283.
13. H. Eckard, L. Fritsche, J. Phys F16 (1986) 1731.
14. R.E. Koel et al., J. electr. Spectr. 21 (1980) 31.
15. J.C. Fuggle et al. Phys. Rev. Letters 49 (1980) 1597.
16. P. Burroughs et al., J. Chem. Soc. Dalton 17 (1976) 1686.
17. D.F. Mullica et al. Phys. Rev. B 31 (1985) 4039.
18. H. Berthou et al, Chem. Phys. Lett. 38 (1976) 199.
19. G.K. Wertheim et al., dans "Electron Spectroscopy", éd. D.A. Shirley, North-Holland (1972), p. 813.
20. M. Sekita et al, J. Non-Crystal. Solids 76 (1986) 399.

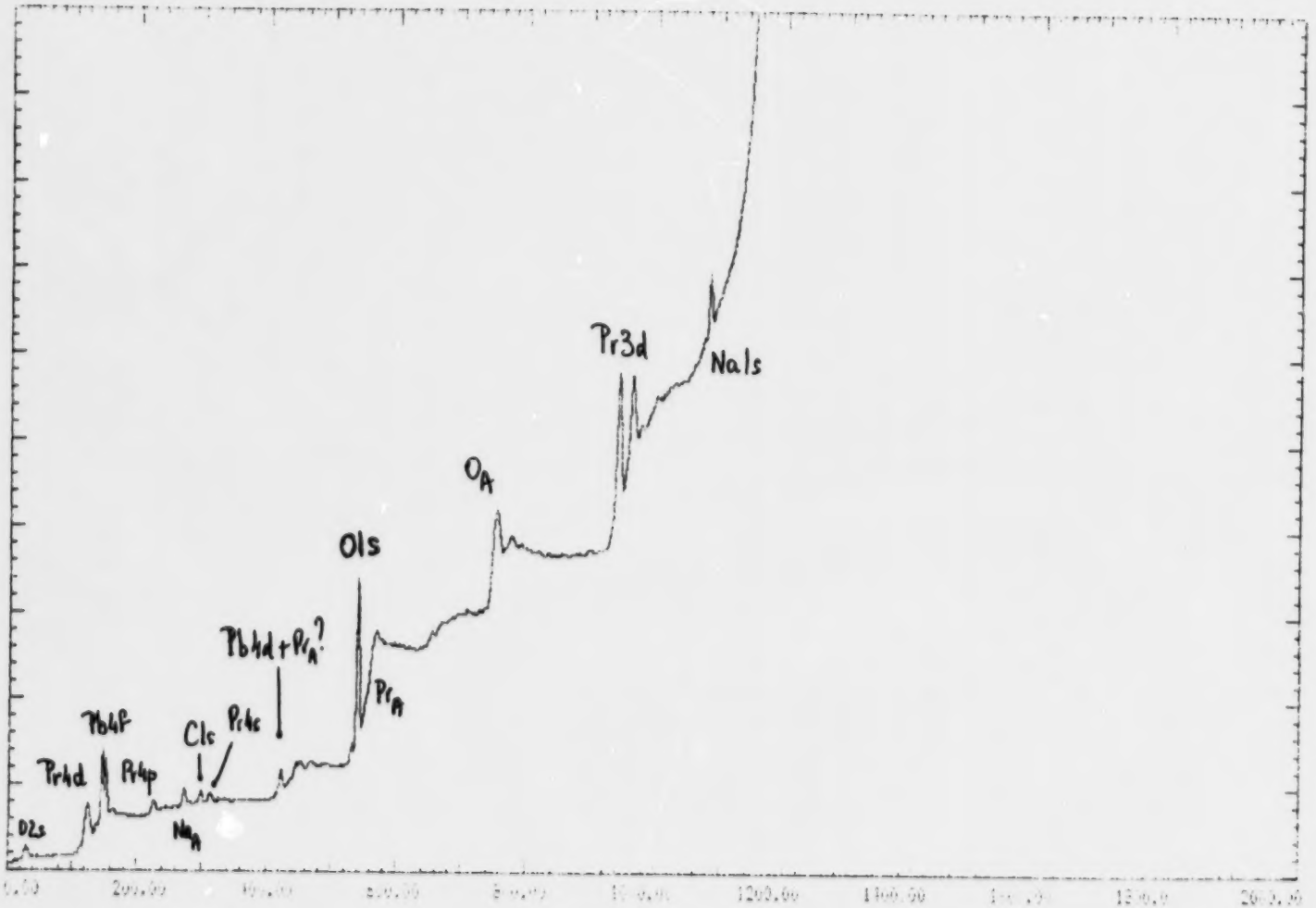
21. J.P. Servais, B. Schmitz, J. Microsc. Spectr. electr. 11 (1986) 273.

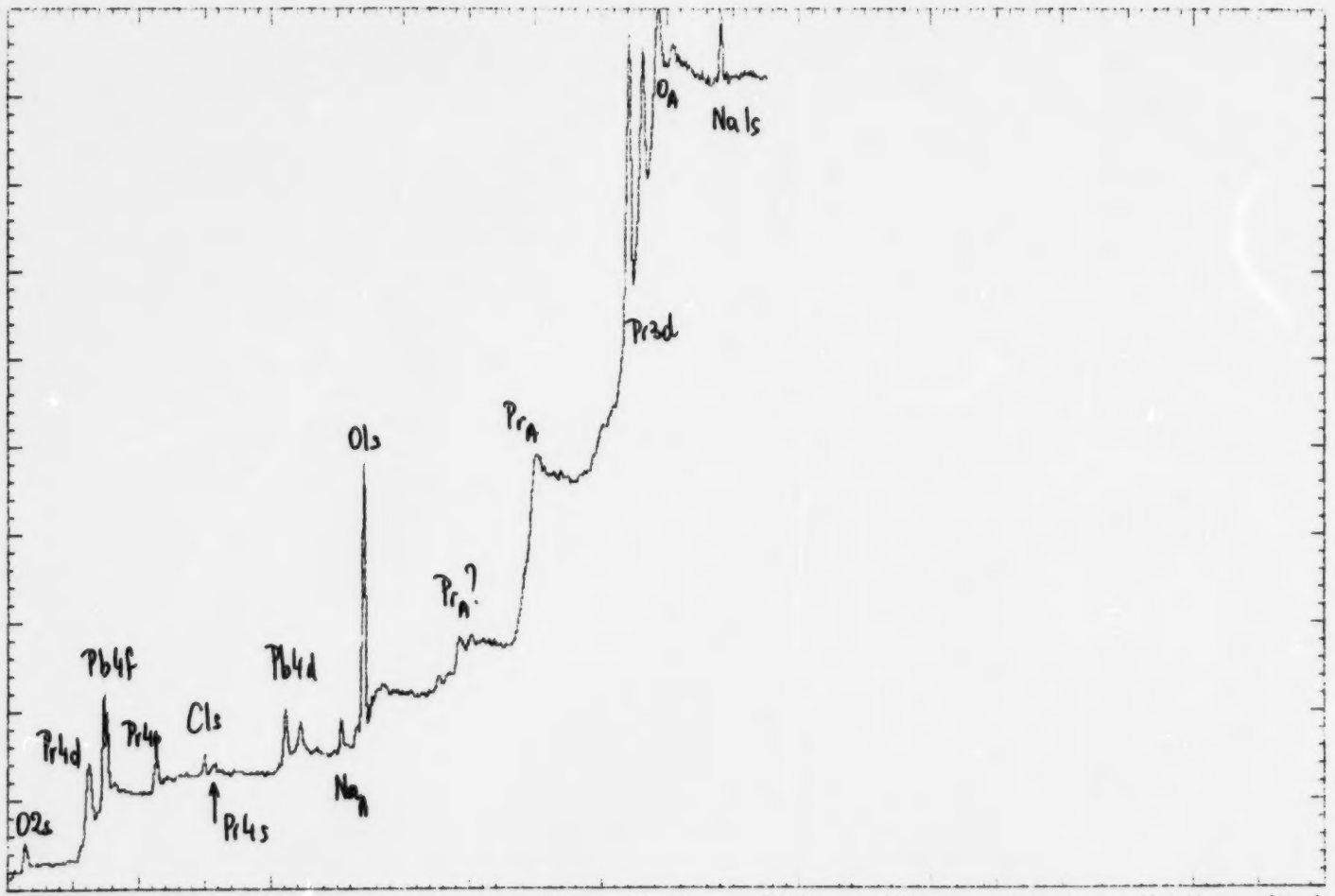
22. R. Praline et al. J. electr. Spectr. 21 (1980) 17.

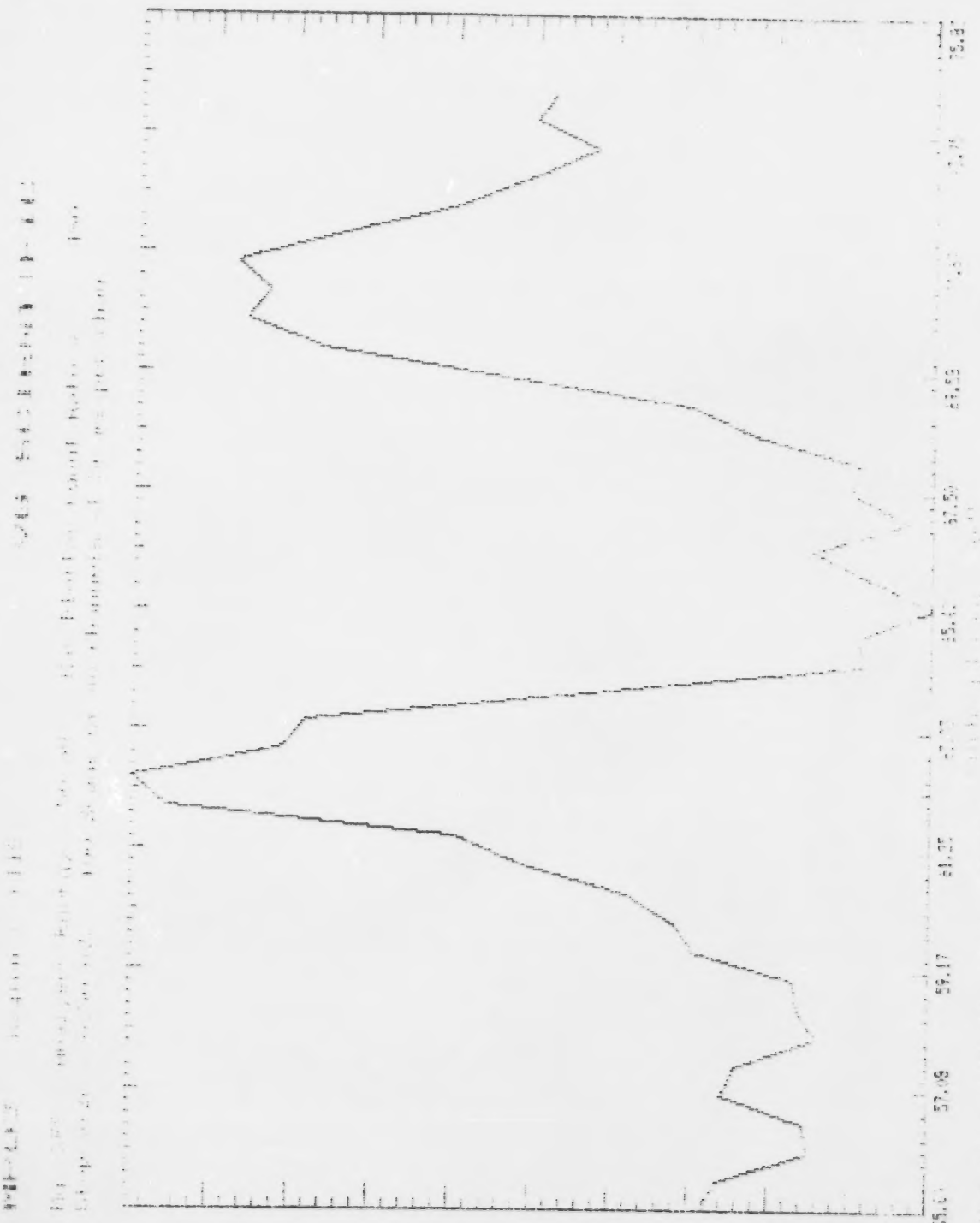
A. Adnot
Responsable du laboratoire
d'analyse de surface

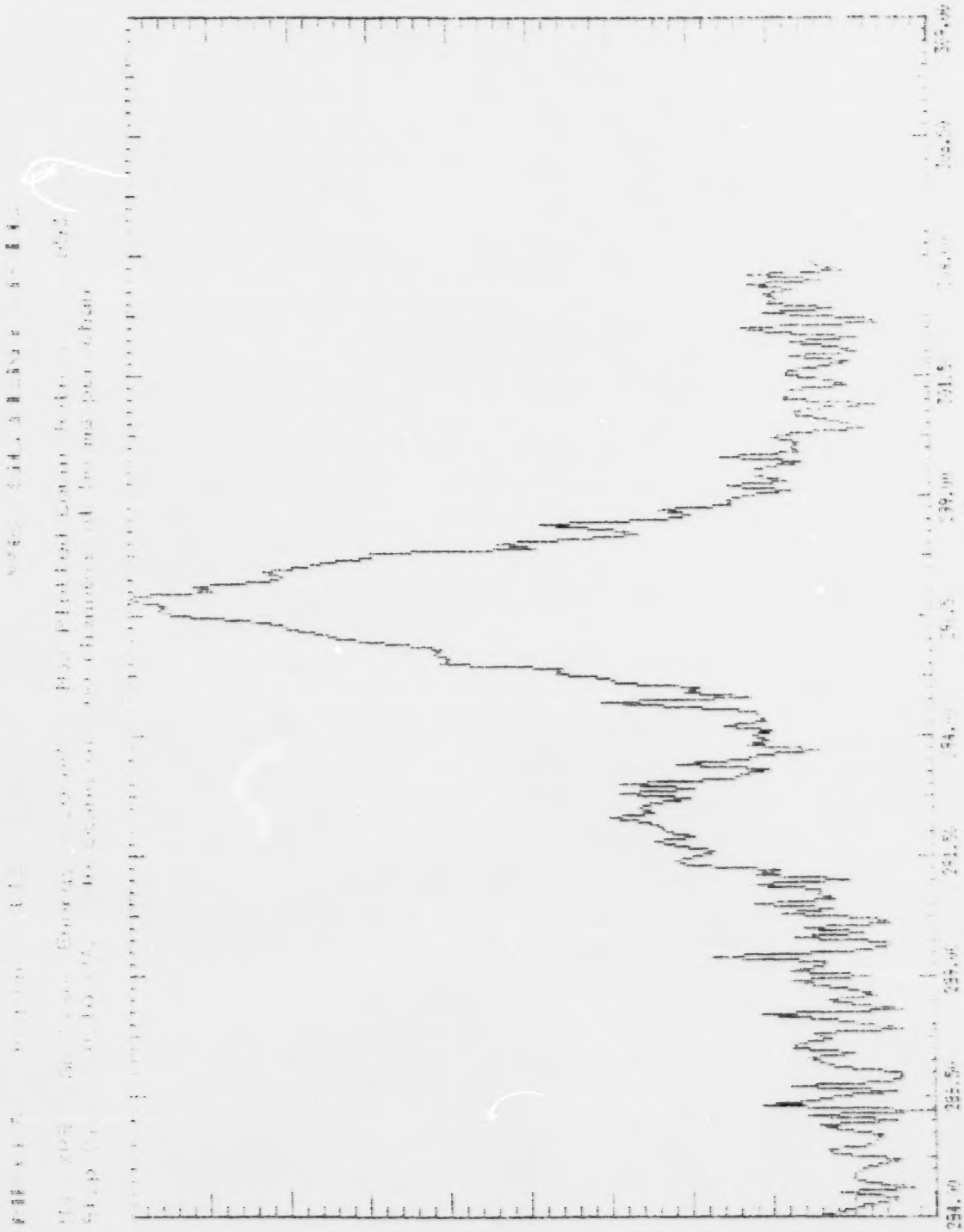
AA/aj

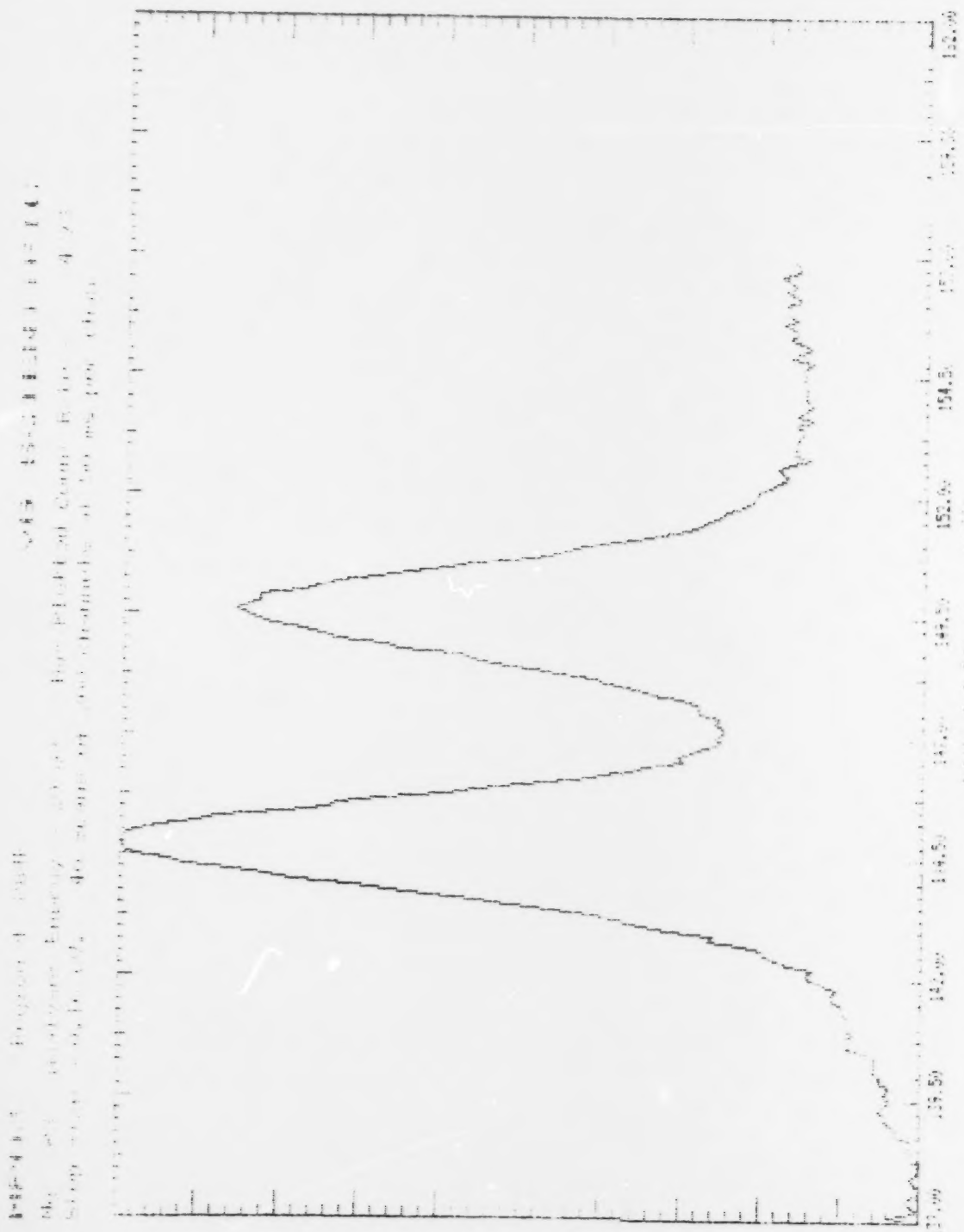
Juillet 1988

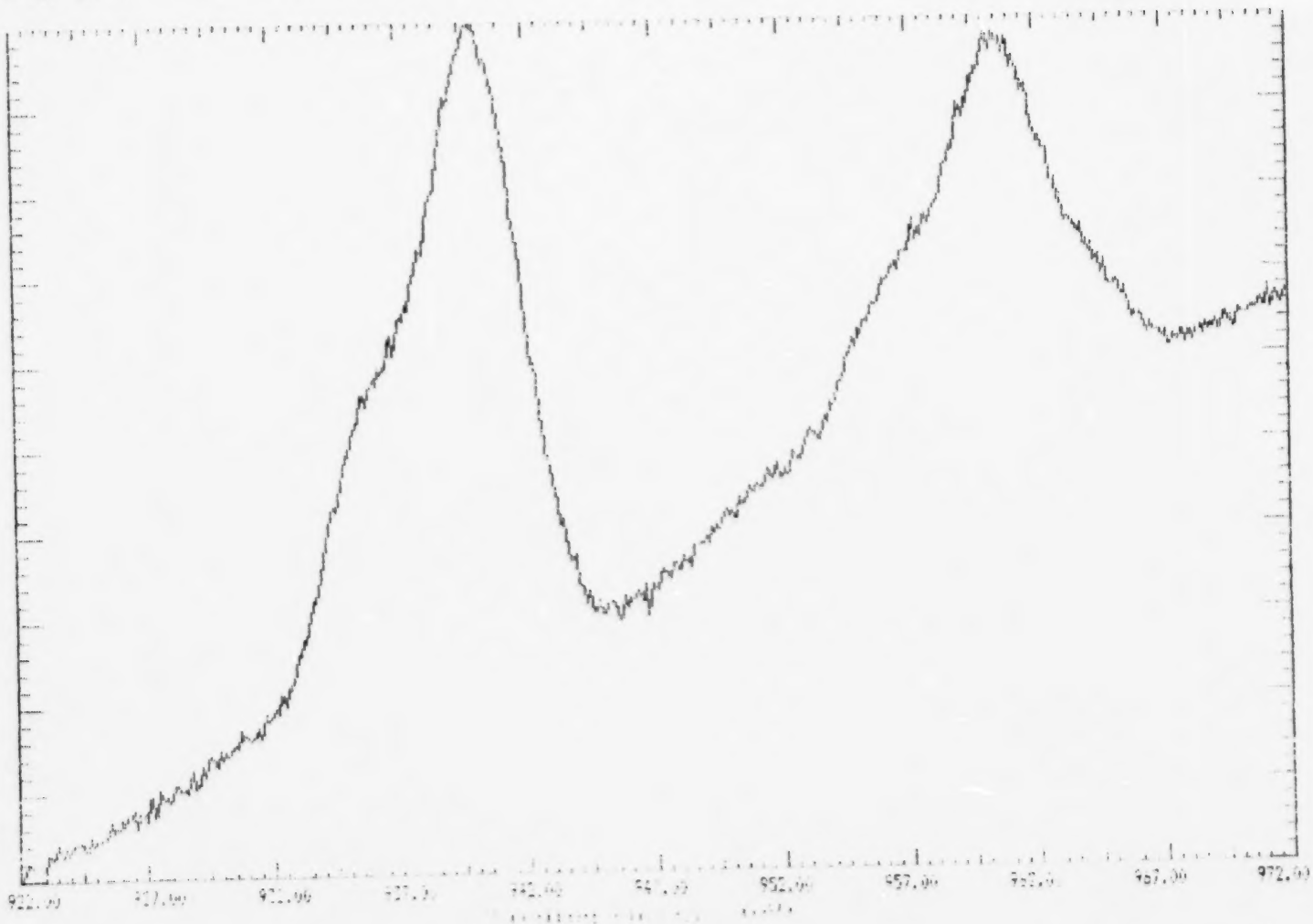

Pr3d
Na1s
O$_A$
O1s
Pb4d+Pr$_A$?
Pr$_A$
Pb4f
C1c
Pr4c
Pr4d
Pr4p
Na$_A$
D2s

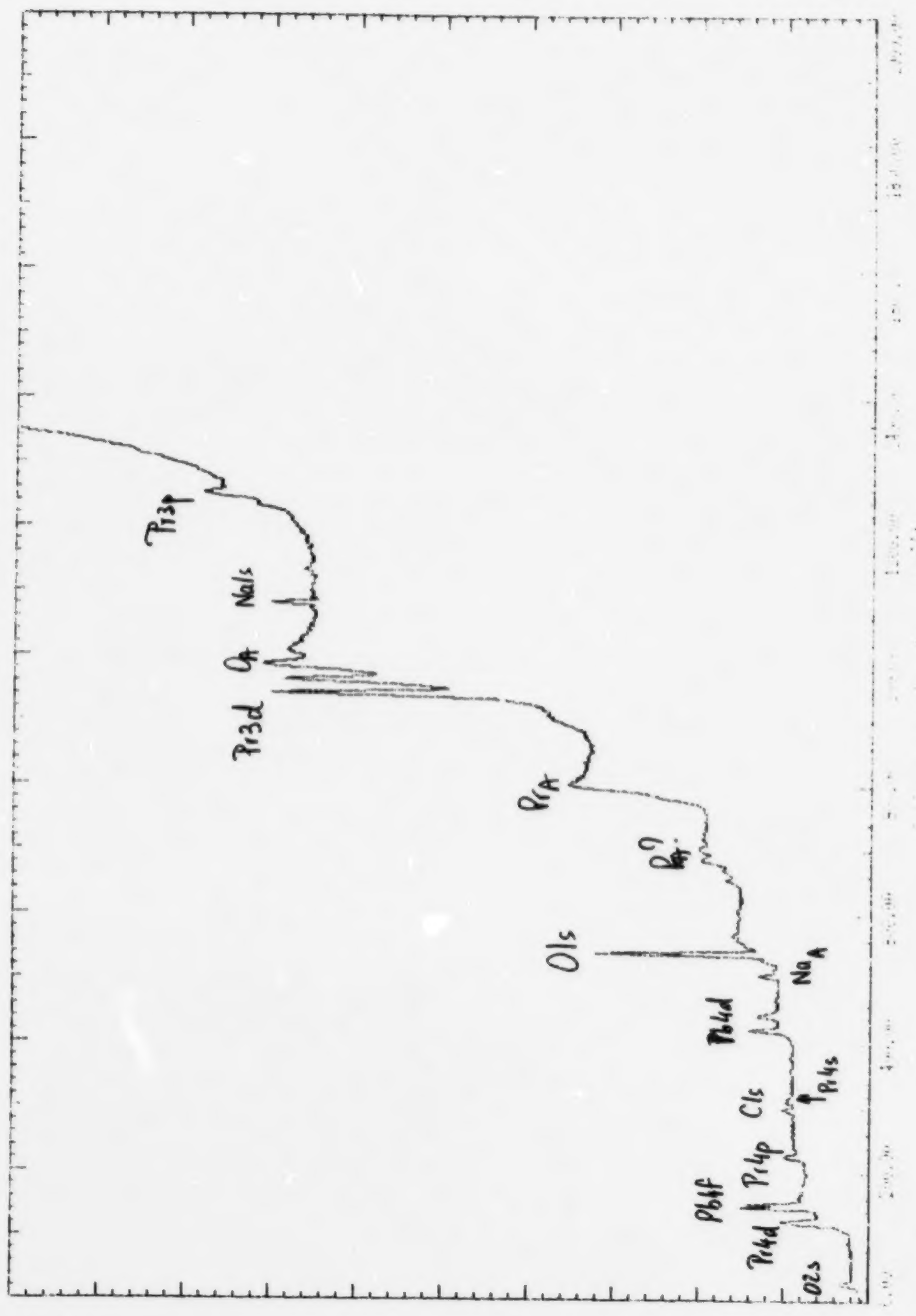

O2s
Pr4d
Pb4f
Pr4p
Cls
Pr4s
Pb4d
Na$_A$
Pr$_A$?
Pr$_A$
Pr3d
O$_A$
Nals

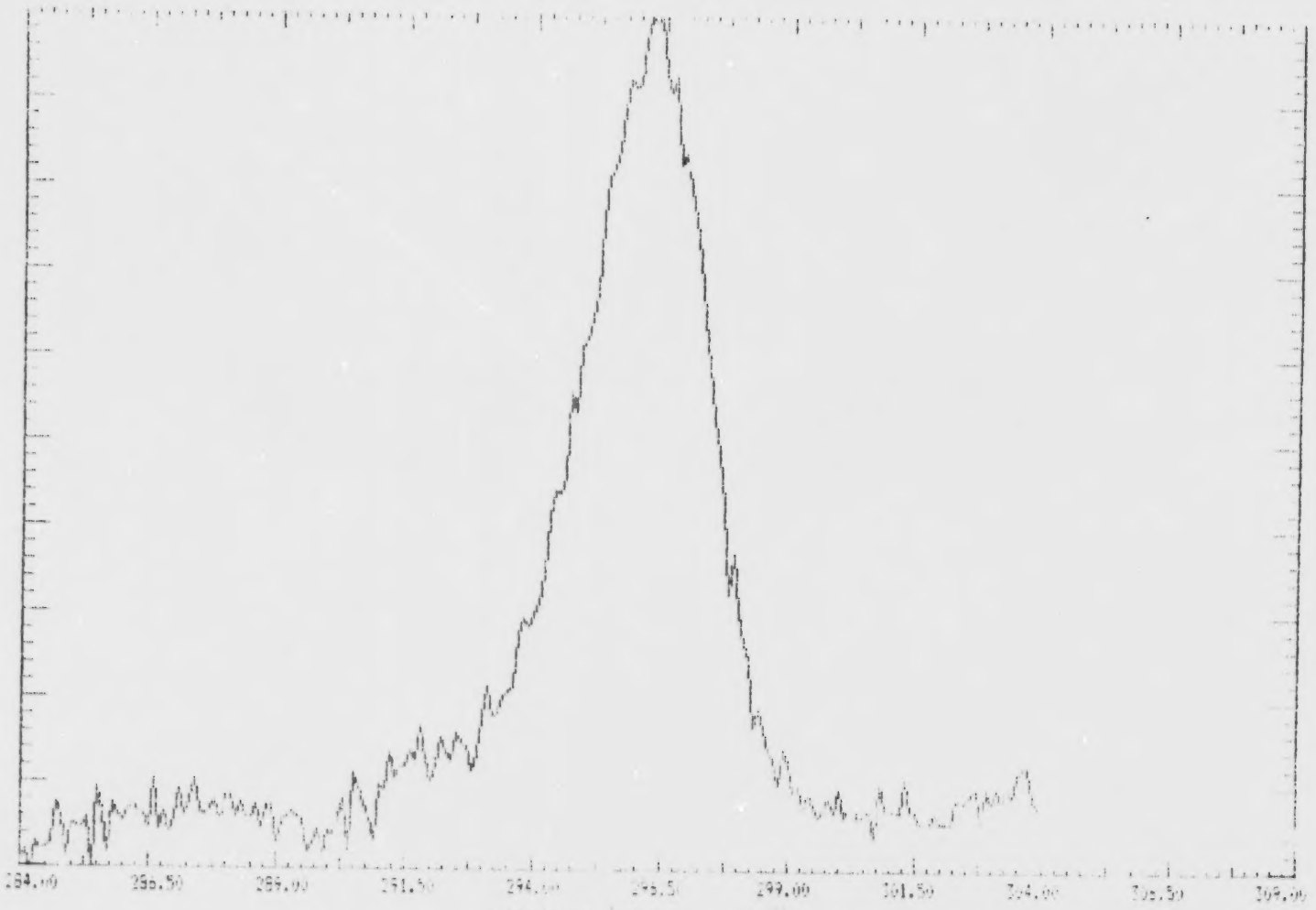


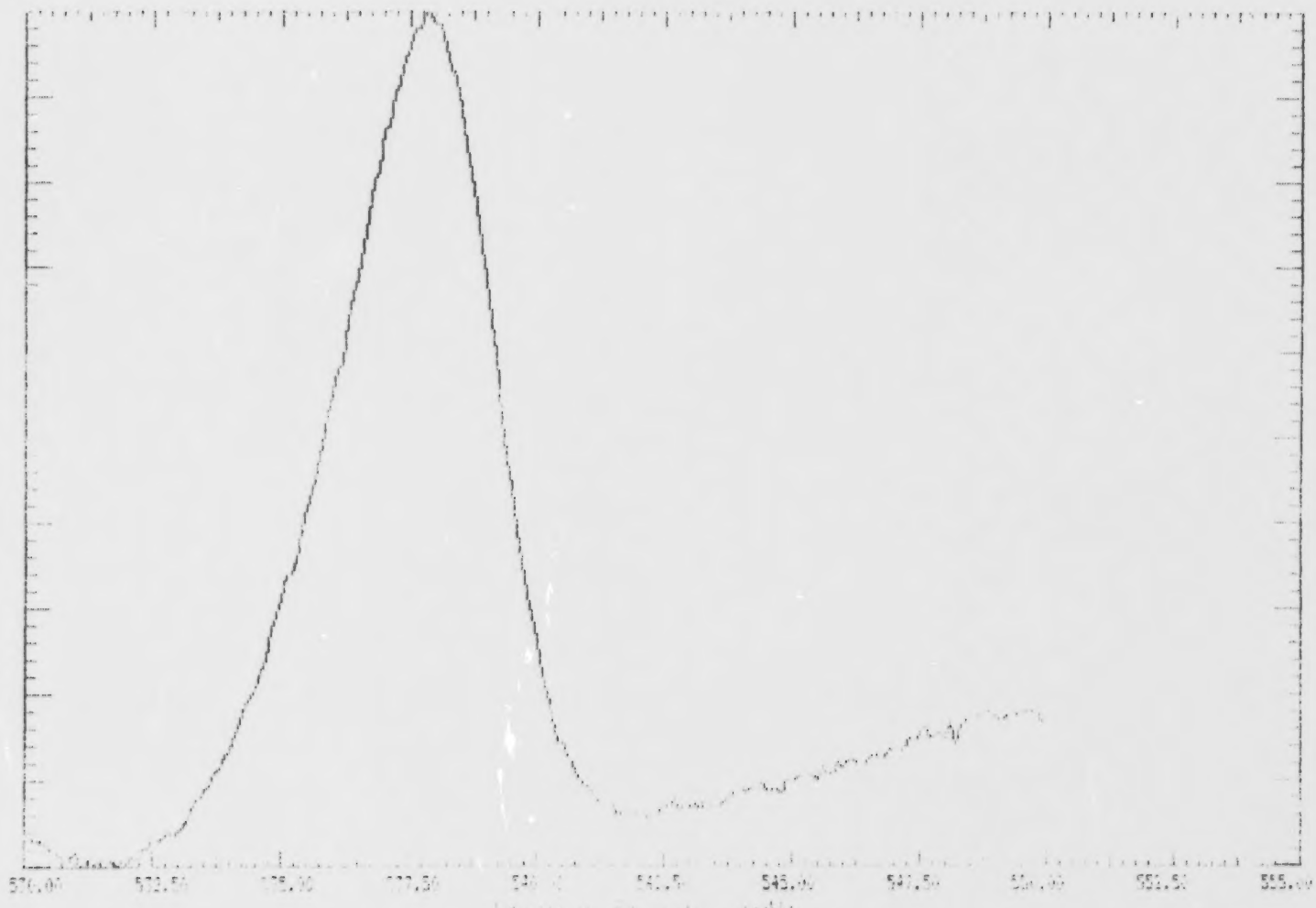


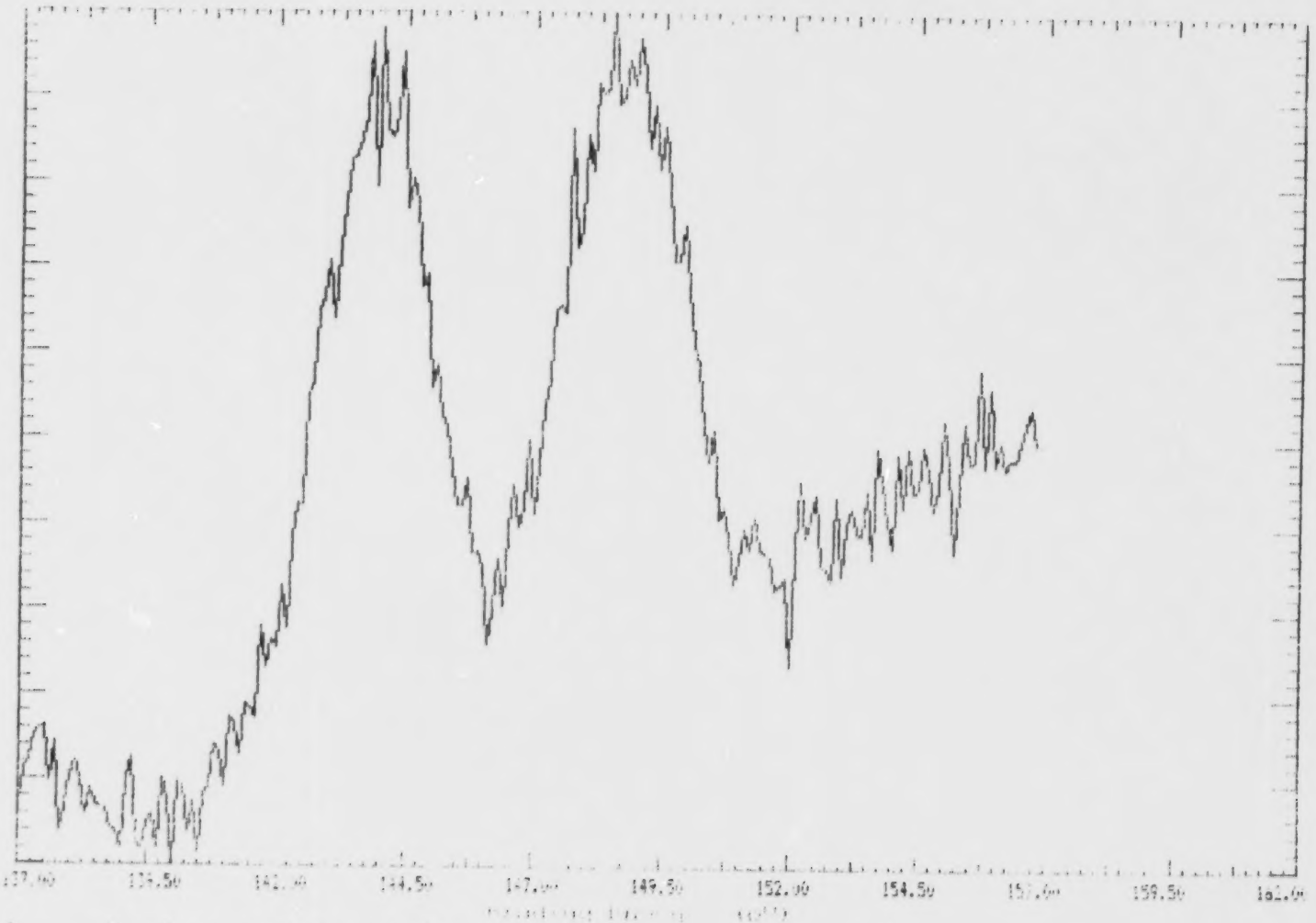


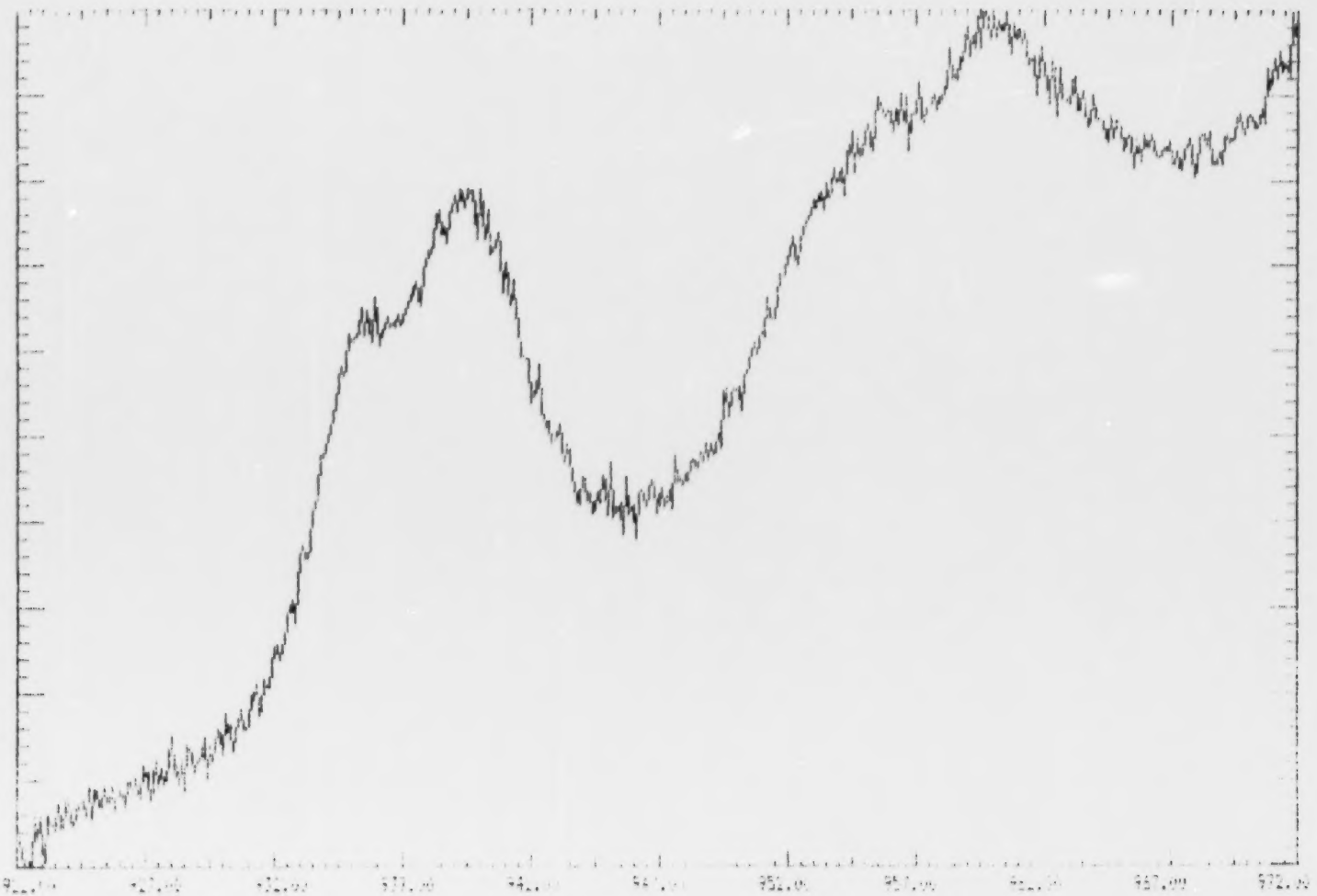


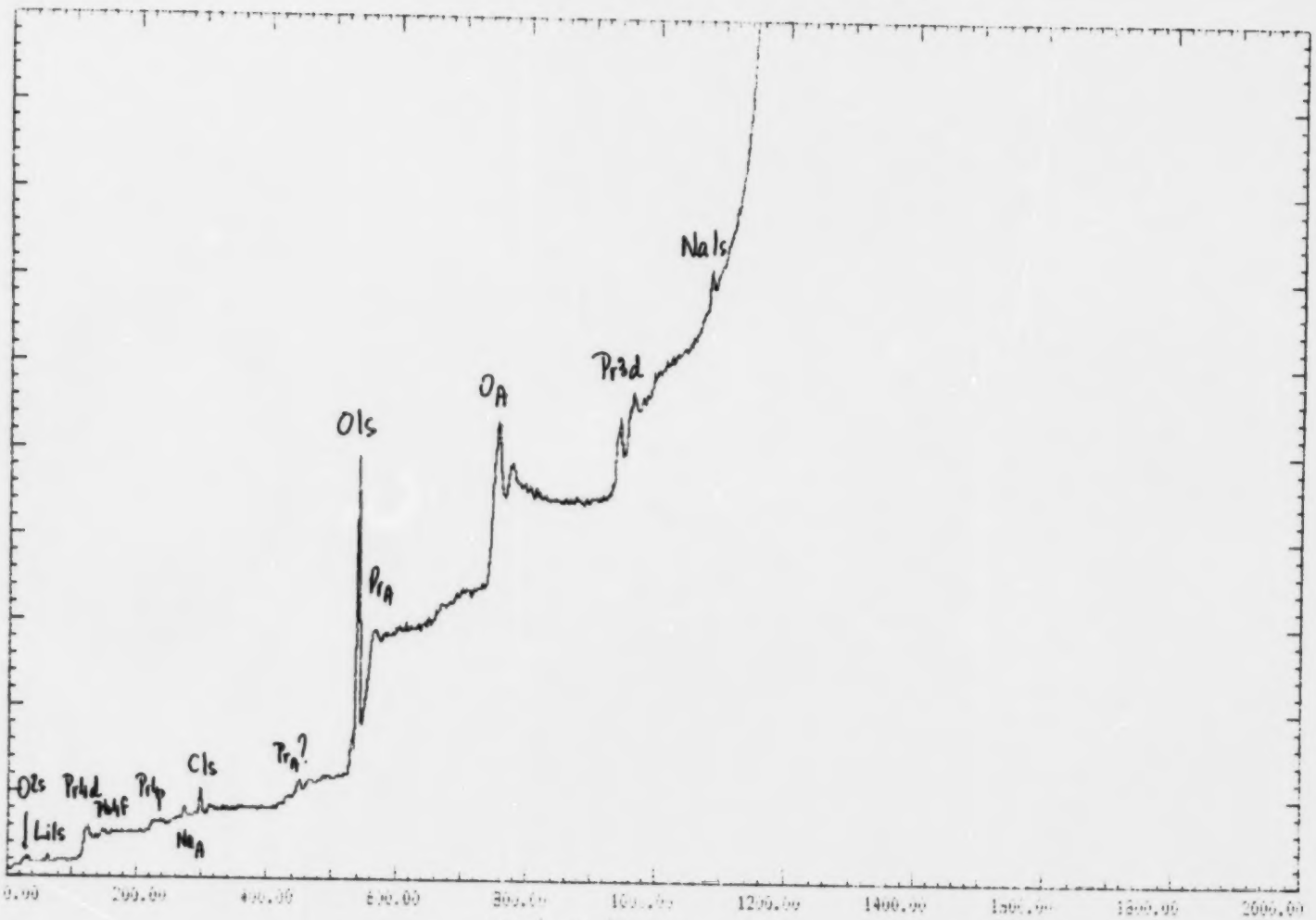

Pt3p
Na1s
OA
Pt3d
PtA
Pt?
O1s
NaA
Pb4d
Pt4s
C1s
Pt4p
Pb4f
Pt4d
O2s

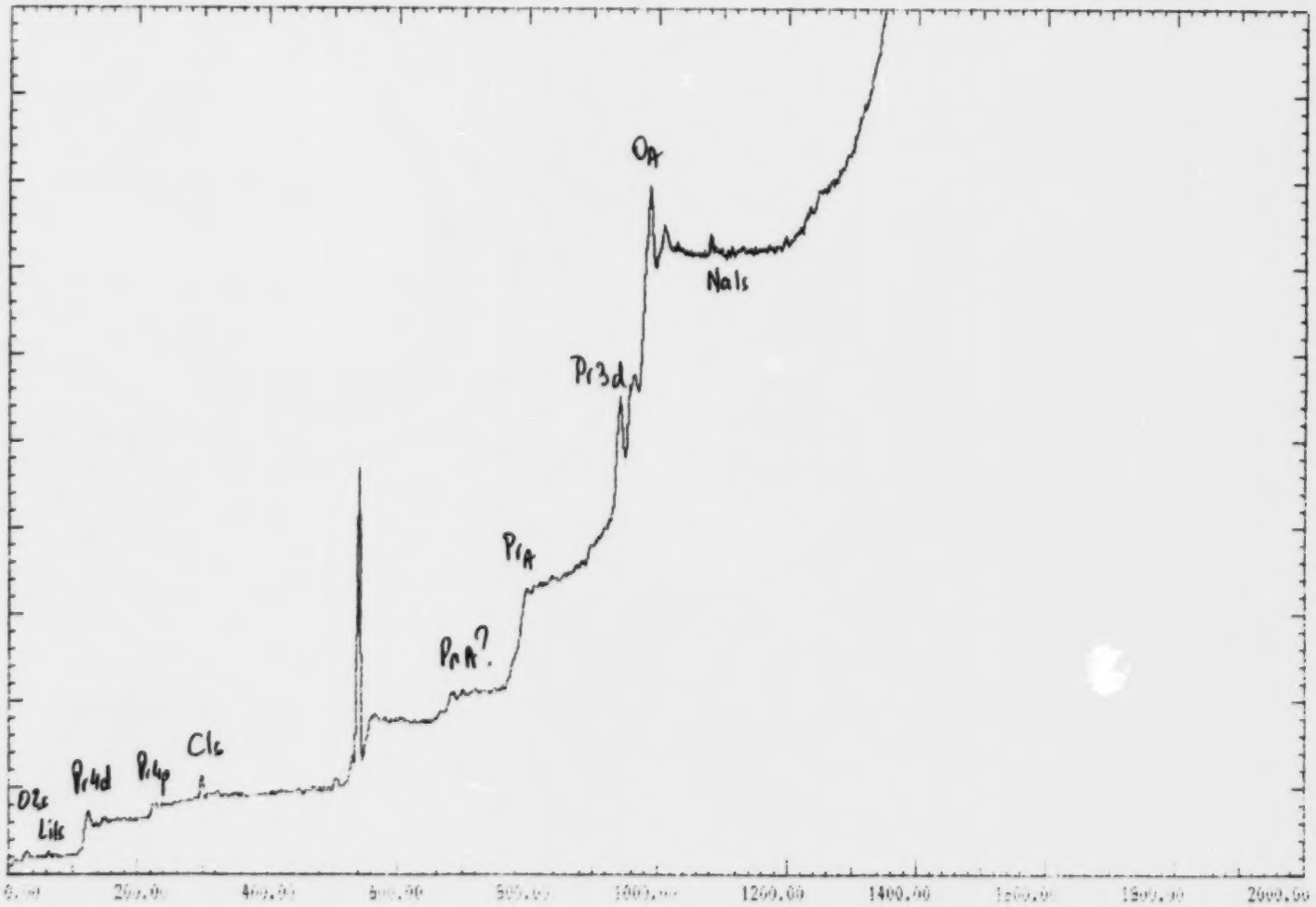

284.00
286.50
289.00
291.50
294.00
296.50
299.00
301.50
304.00
306.50
309.00



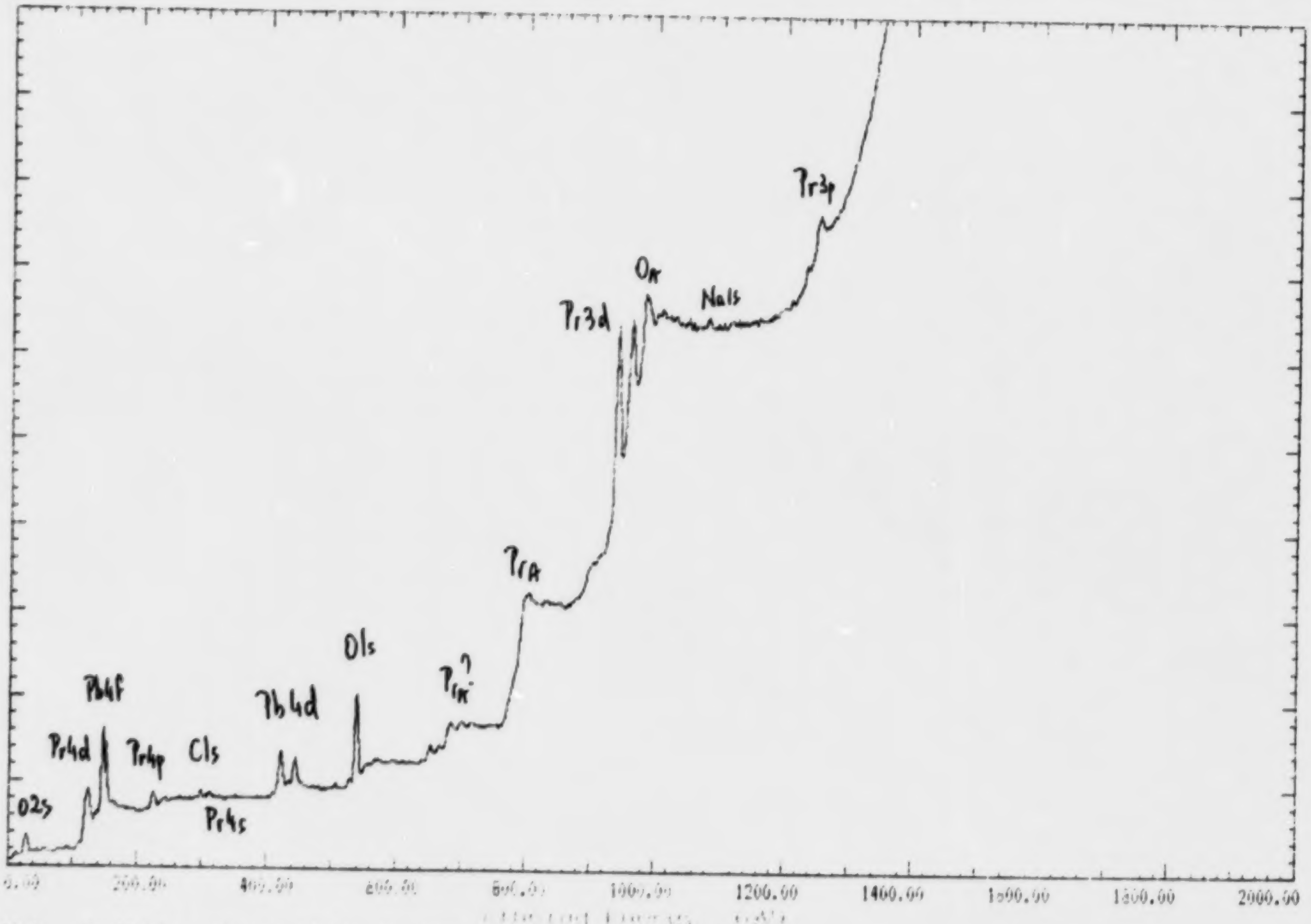

137.00
139.50
142.00
144.50
147.00
149.50
152.00
154.50
157.00
159.50
162.00

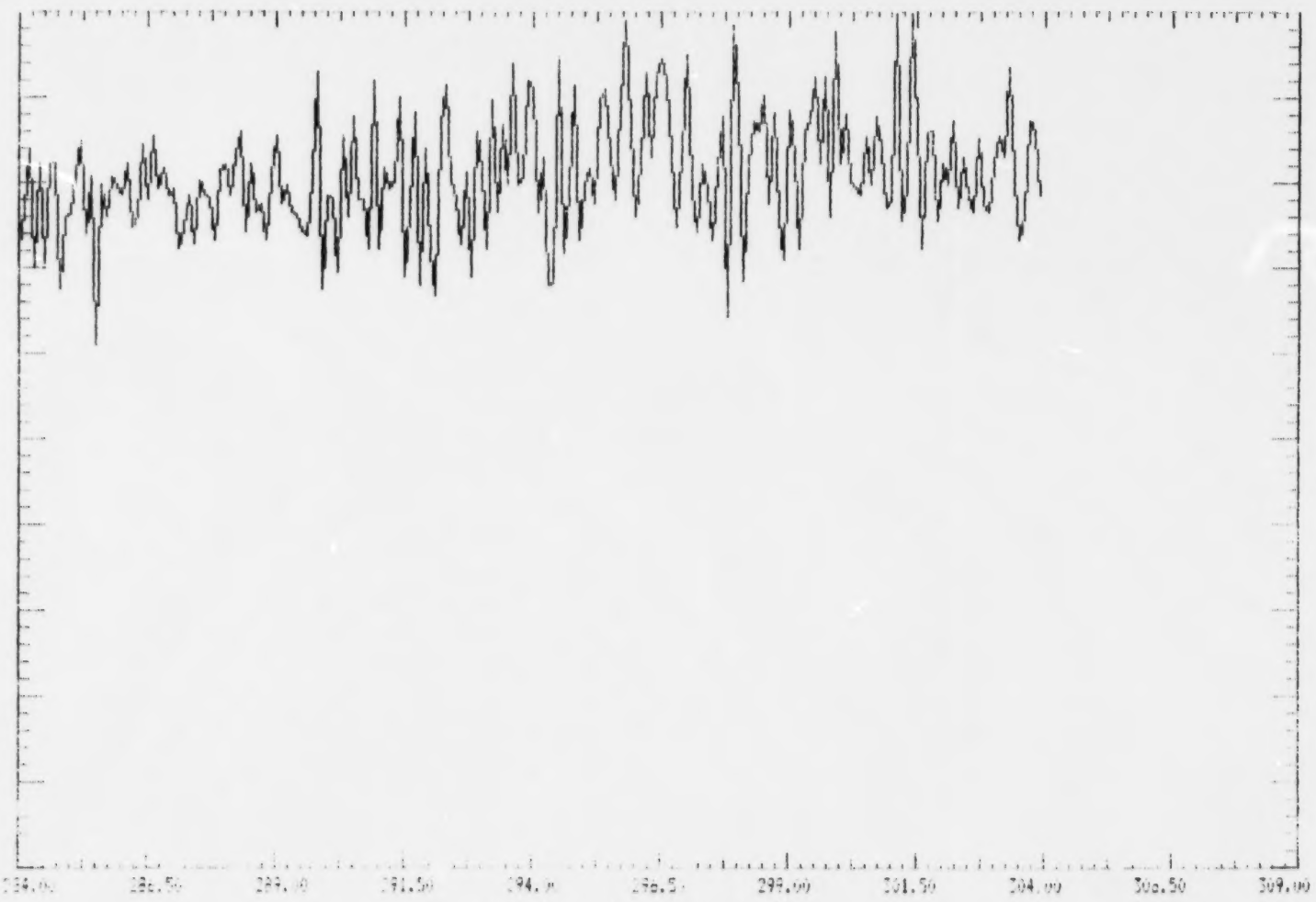


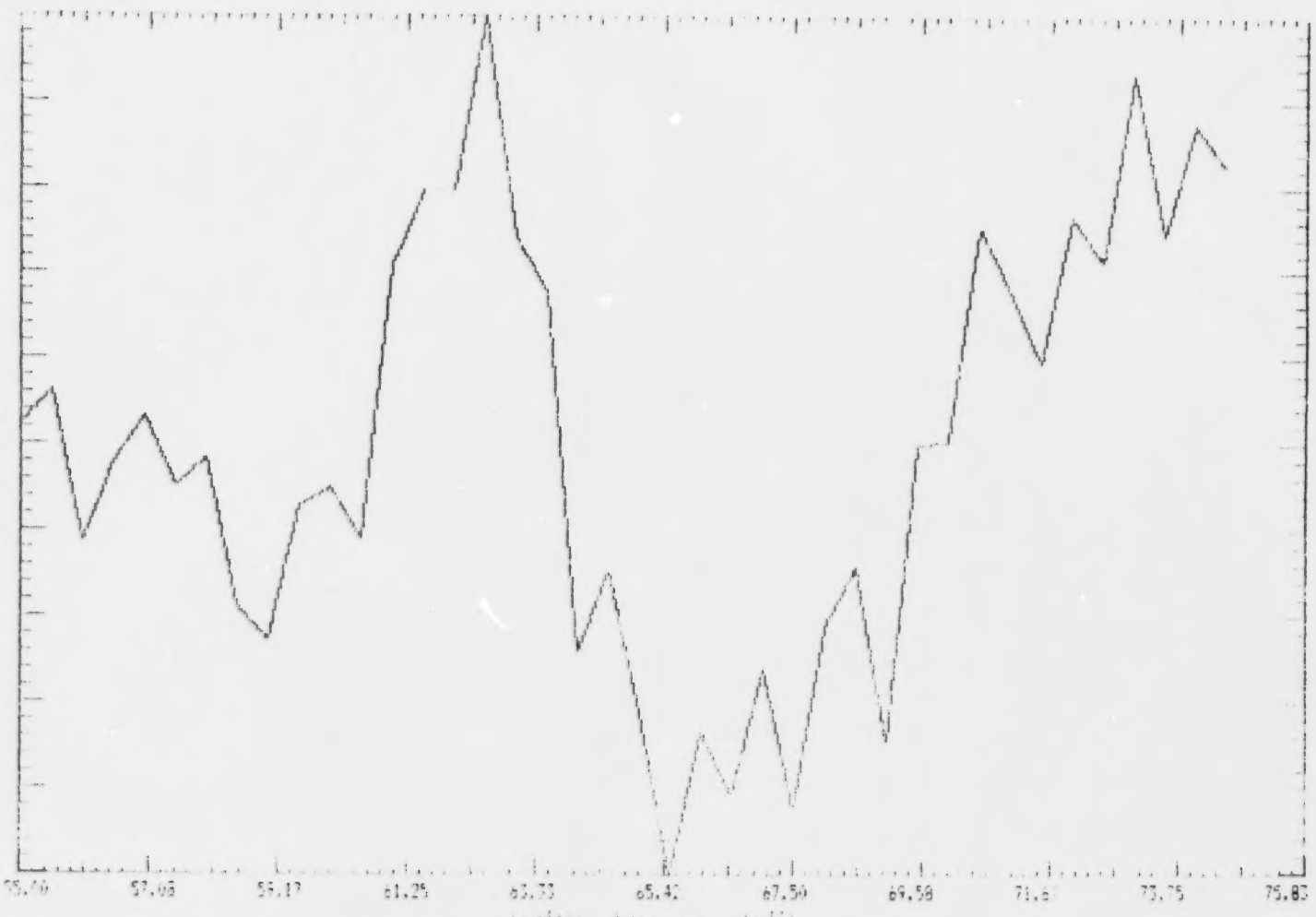

Nals
Pr3d
OA
Ols
PrA
Cls
PrA?
O2s
Pr4d
Pr4f
Pr4p
Li1s
NaA
0.00
200.00
400.00
600.00
800.00
1000.00
1200.00
1400.00
1600.00
1800.00
2000.00

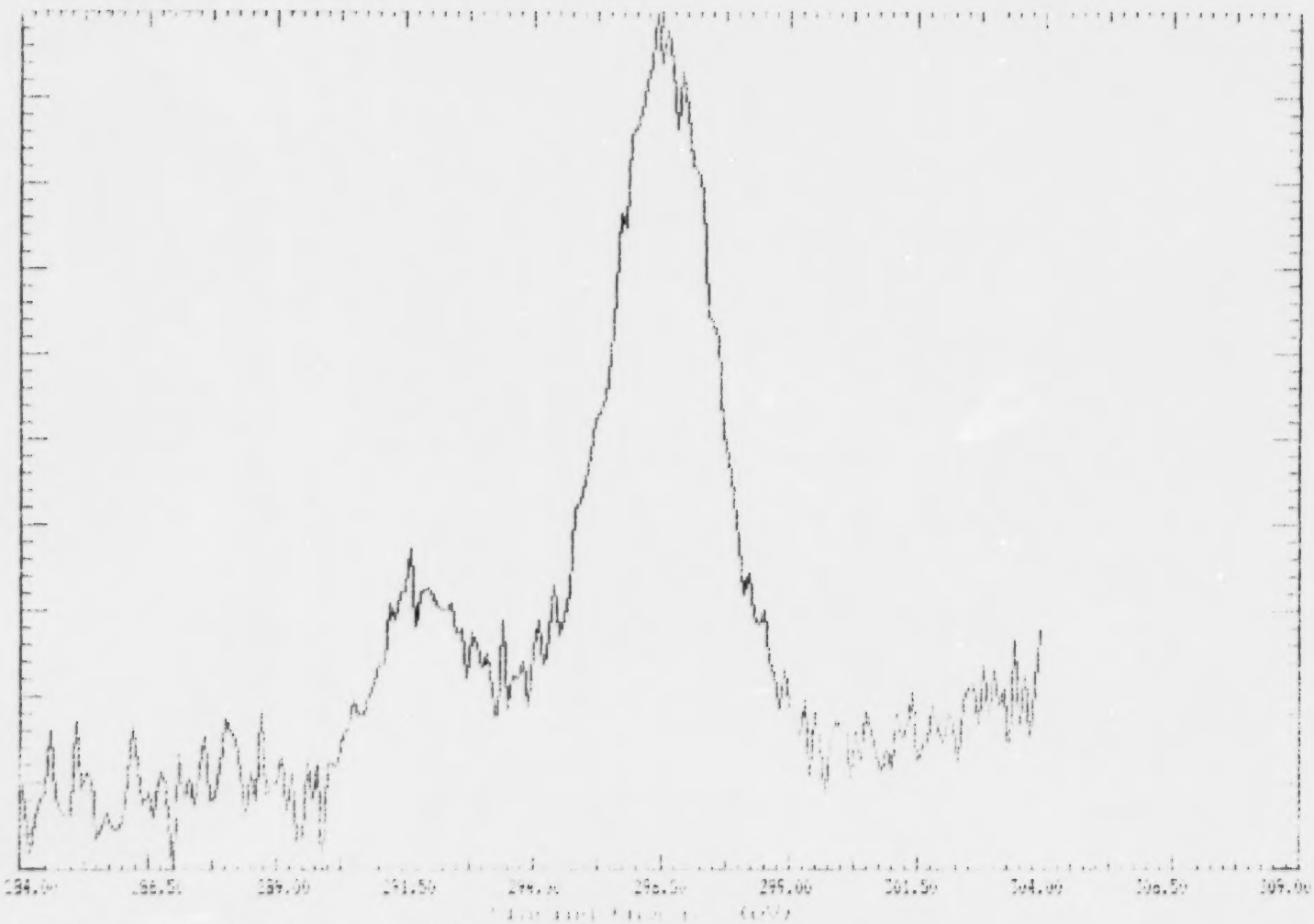

O1s
Li1s
Pr4d
Pr4p
C1s
Pr4A?
Pr4A
Pr3d
O1A
Na1s

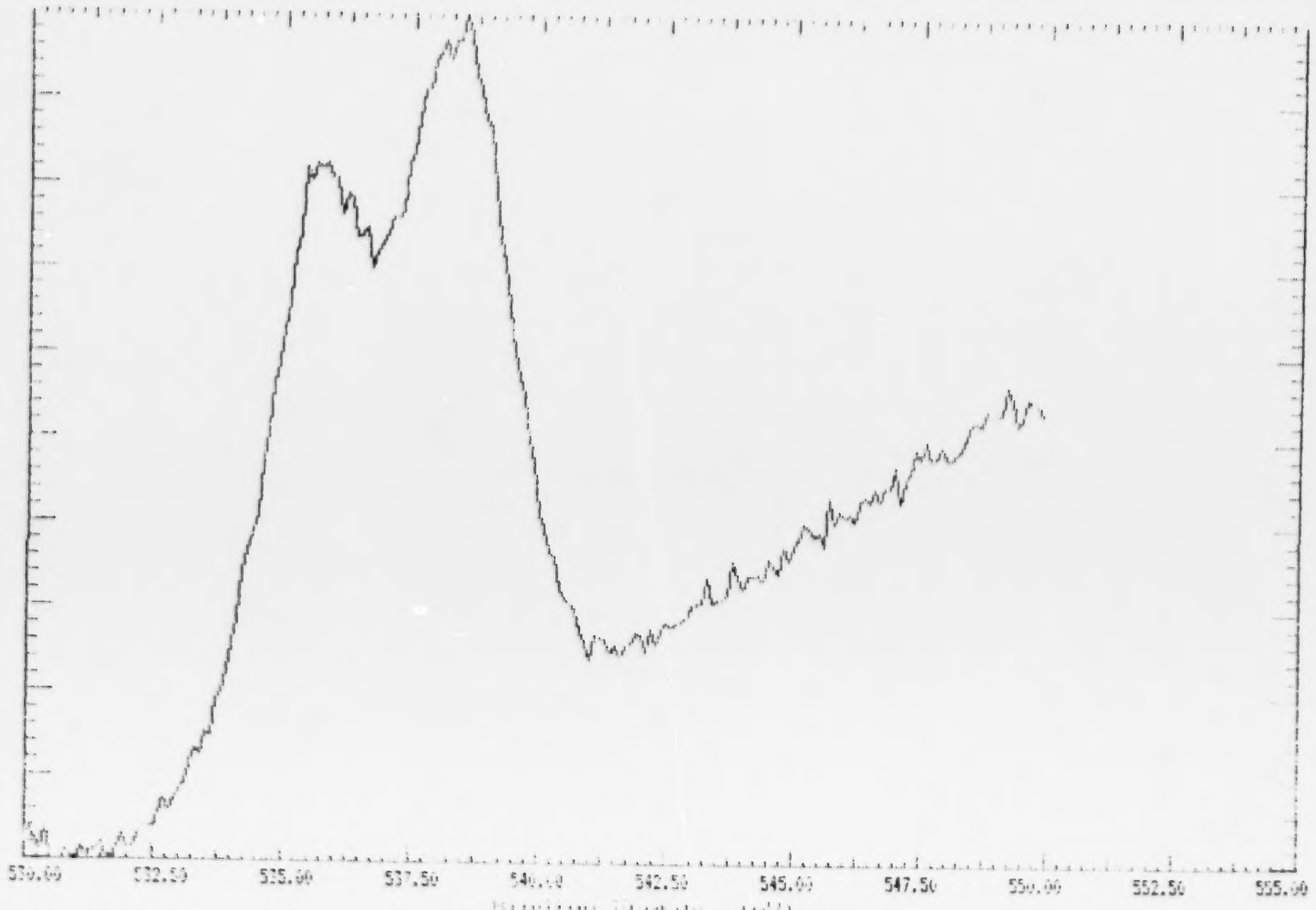
VG SCIENTIFIC

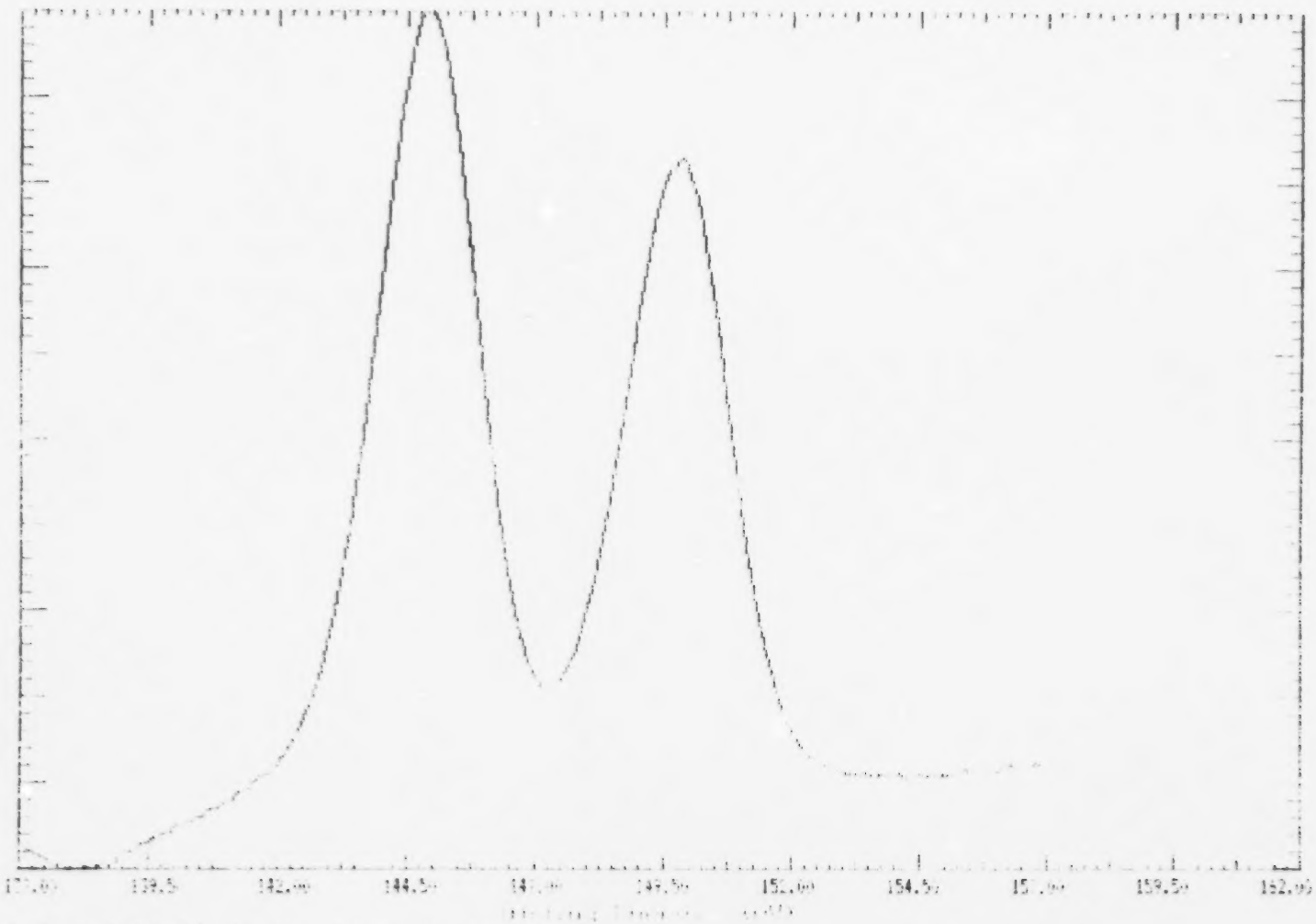


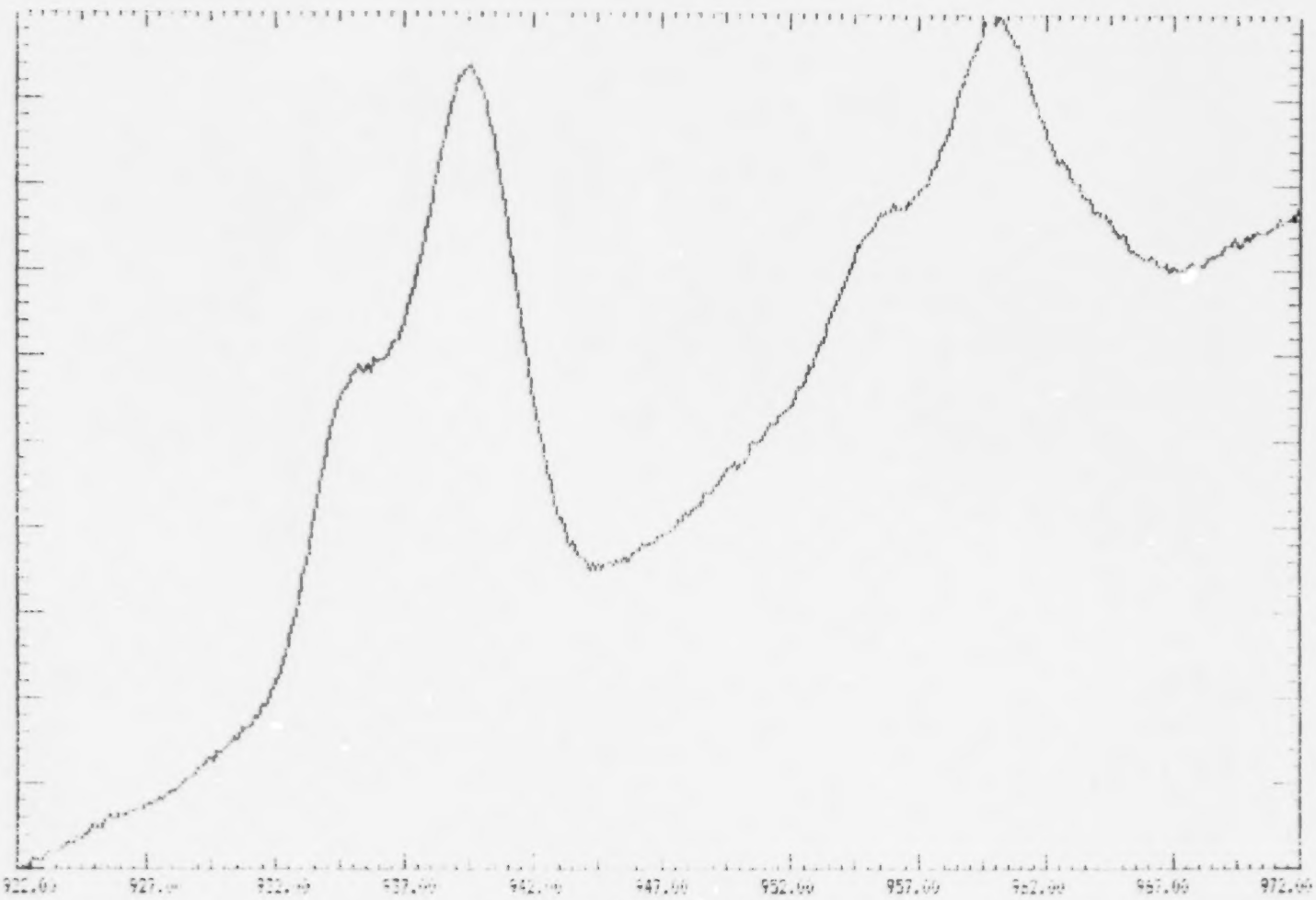

VG SCIENTIFIC
Analyser Energy = 20 eV
Max Plotted Count Rate = 3740
Step Size = 0.10 eV. 1 Scans of 200 channels at 50 ms per chan
284.00
286.50
289.00
291.50
294.00
296.50
299.00
301.50
304.00
306.50
309.00

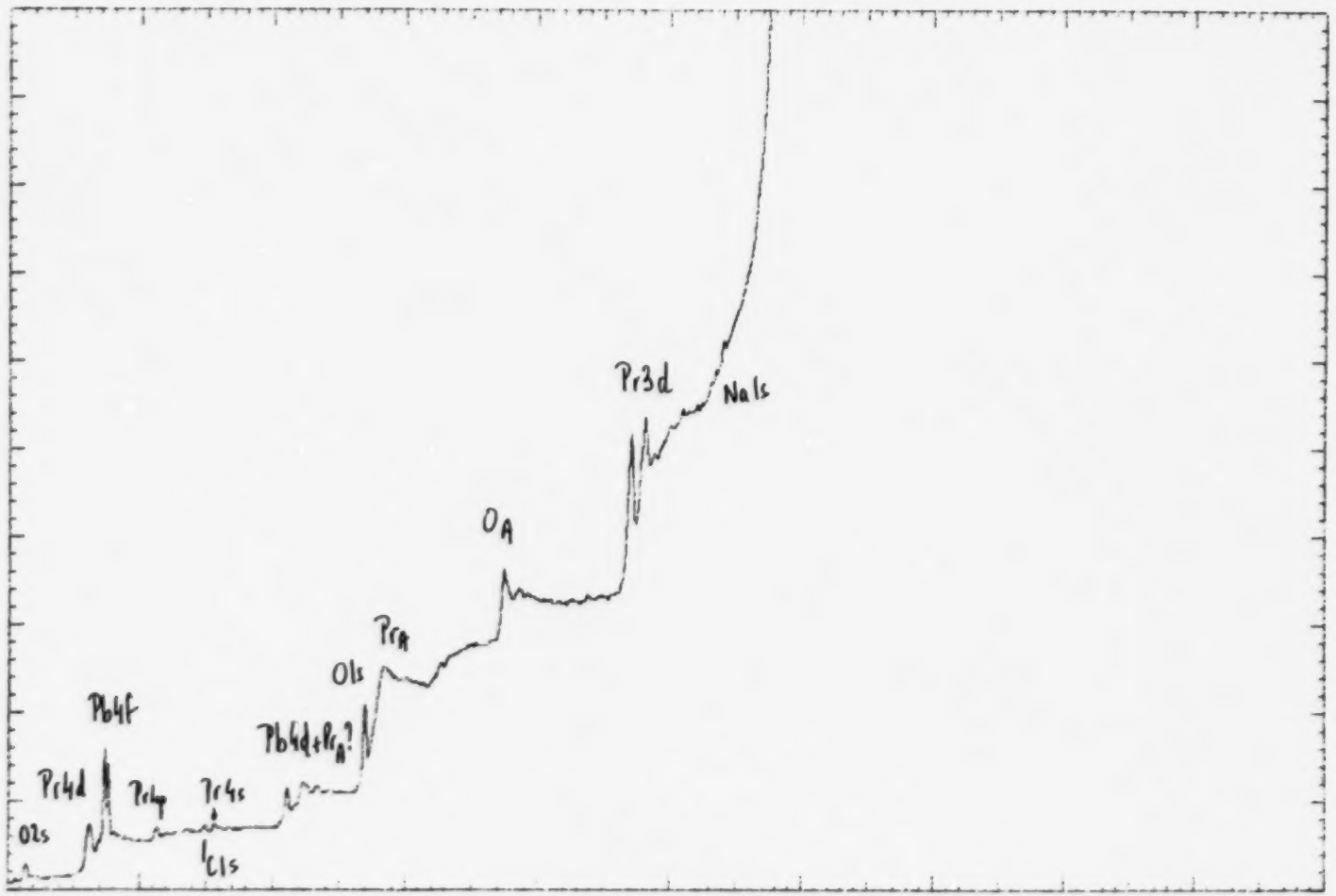

55.00
57.08
59.17
61.25
63.33
65.42
67.50
69.58
71.67
73.75
75.83

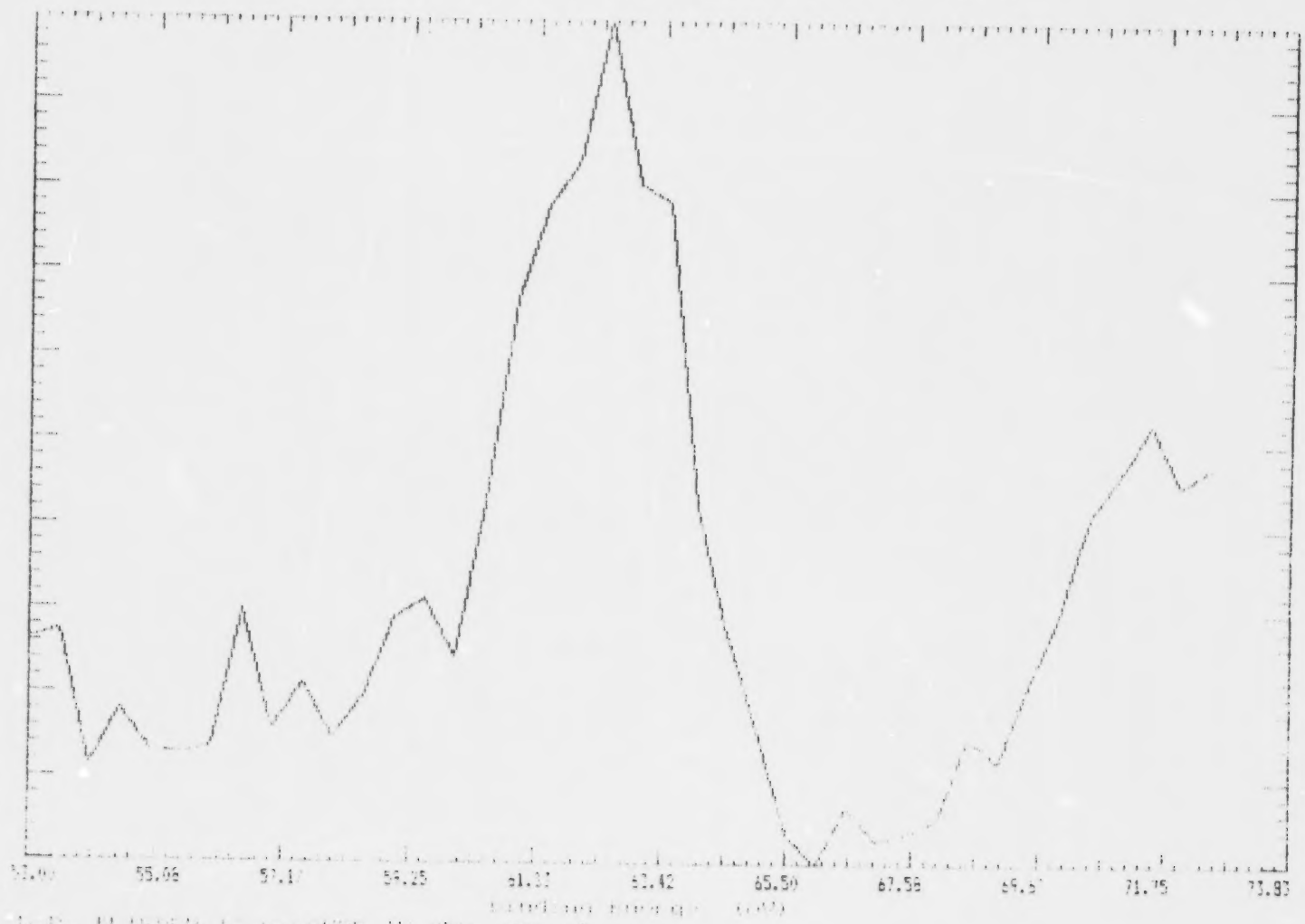


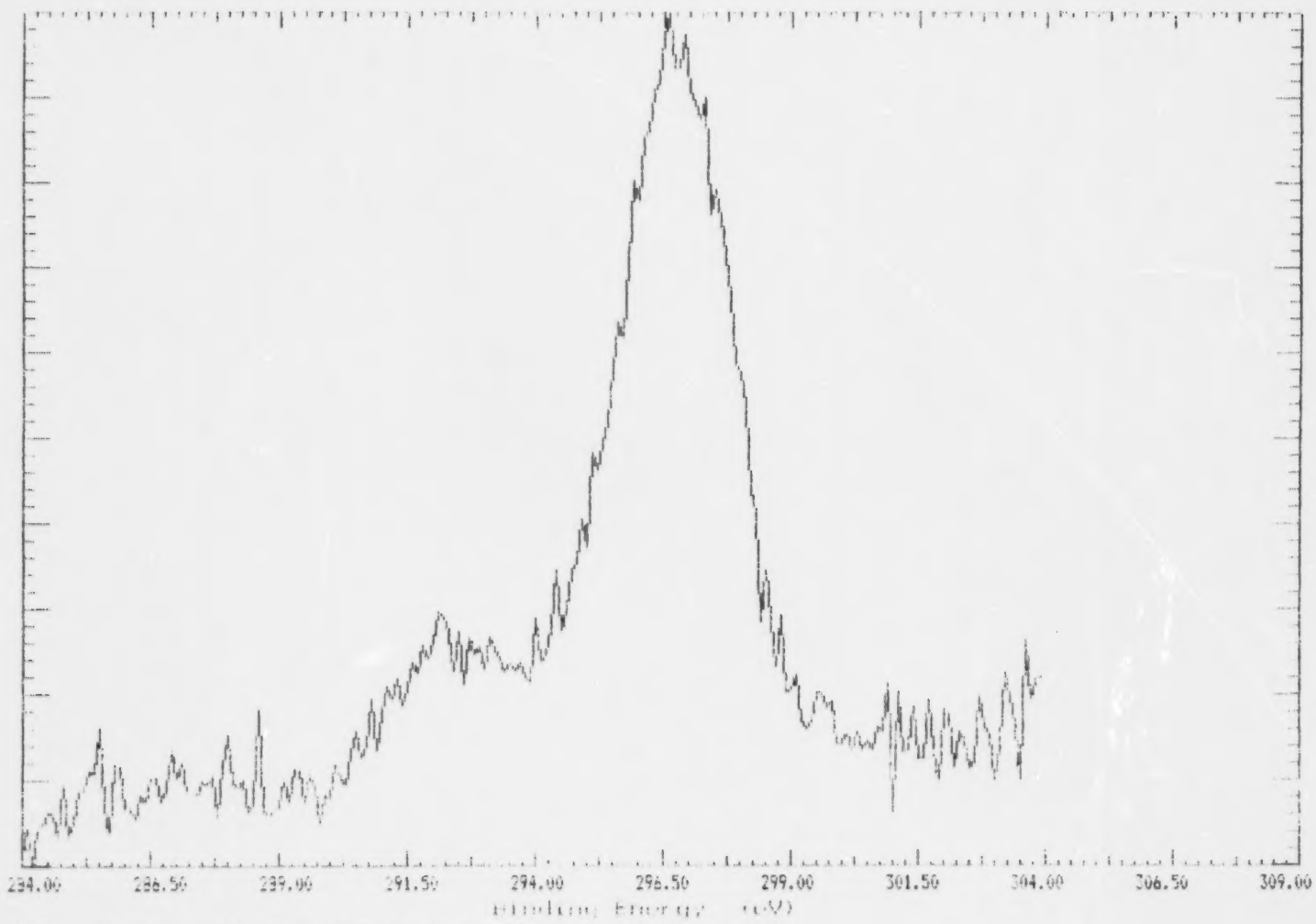

539.00
532.50
535.00
537.50
540.00
542.50
545.00
547.50
550.00
552.50
555.00



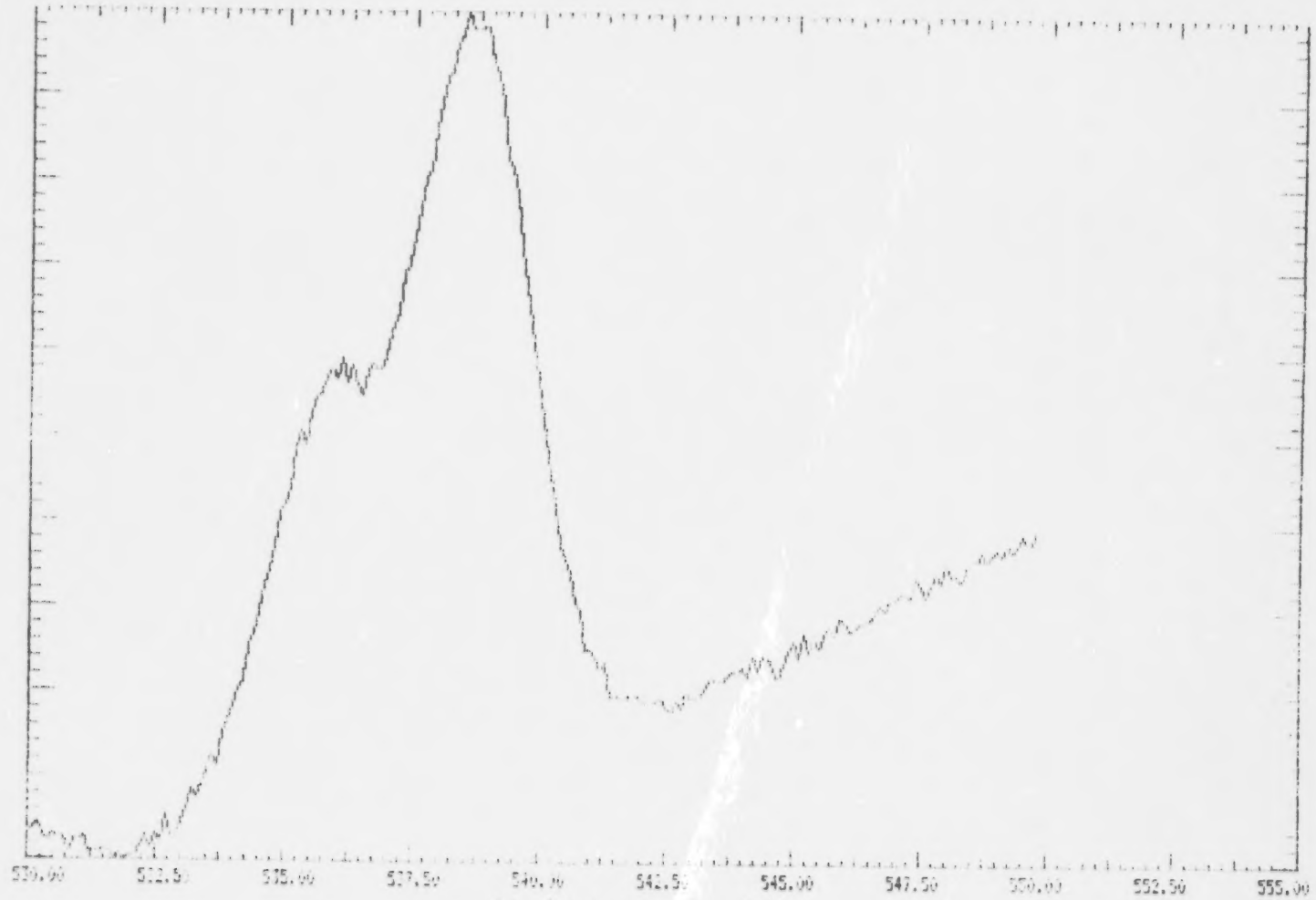

922.00
927.00
932.00
937.00
942.00
947.00
952.00
957.00
962.00
967.00
972.00


Pr3d
Na1s
O_A
Pr_A
O1s
Pb4d+Pr_A?
Pb4f
Pr4d
Pr4p
Pr4s
O2s
I/Cl1s


55.00
55.08
57.17
59.25
61.33
63.42
65.50
67.58
69.67
71.75
73.83

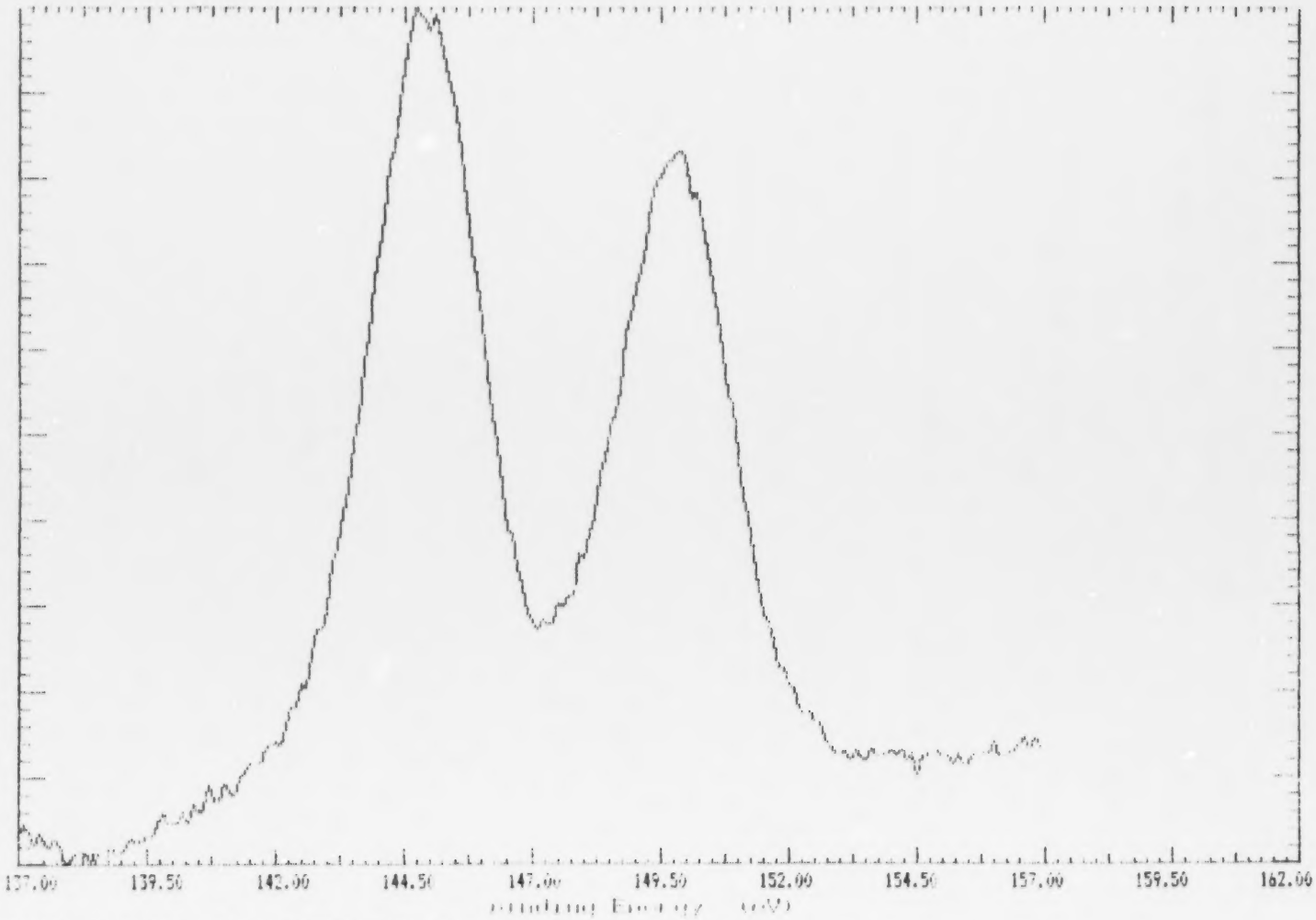

234.00
236.50
239.00
241.50
244.00
246.50
249.00
251.50
254.00
256.50
259.00
Binding Energy (eV)

40.

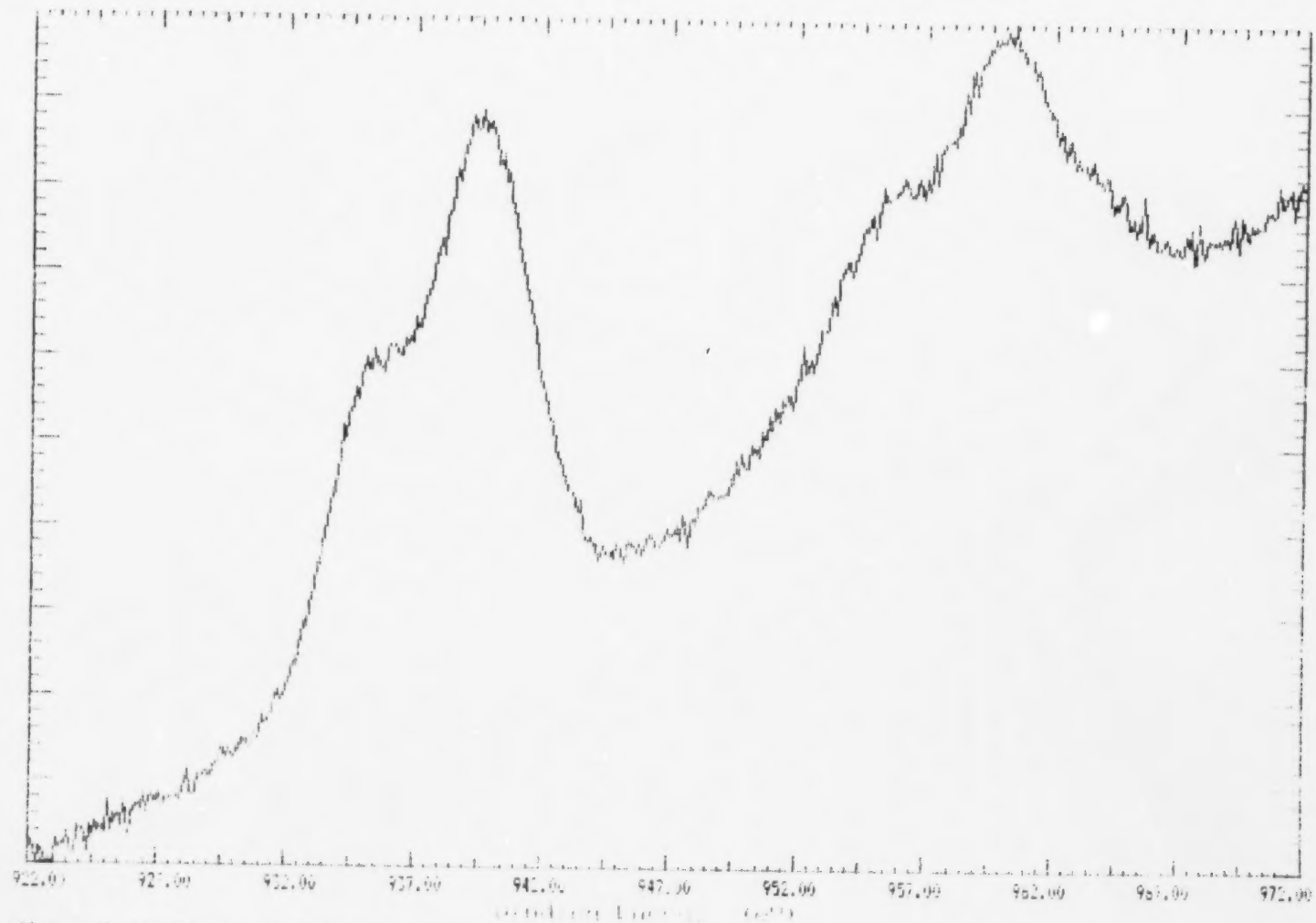

530.00
532.50
535.00
537.50
540.00
542.50
545.00
547.50
550.00
552.50
555.00

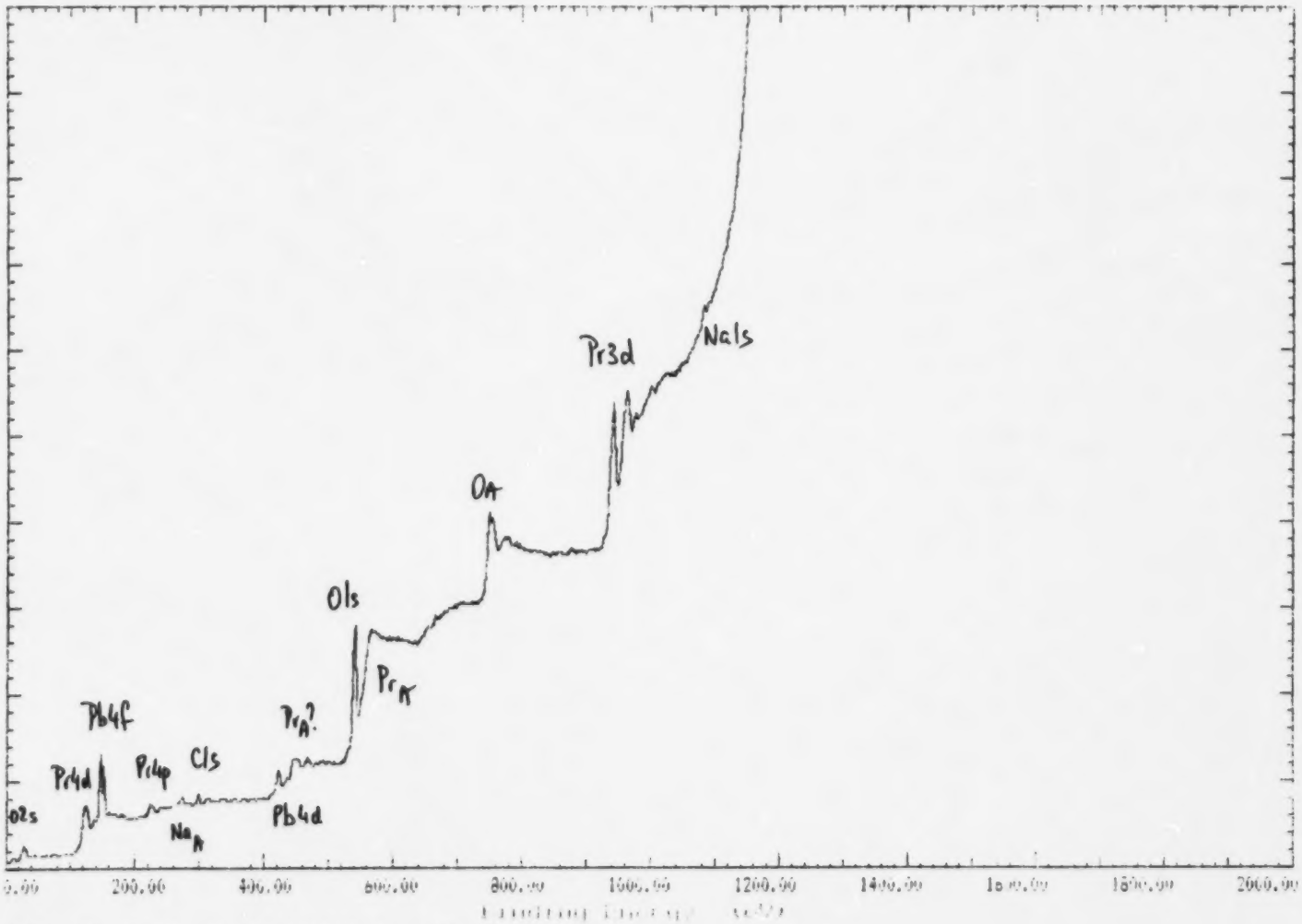
MF05 Region 4 Full VG SCIENTIFIC

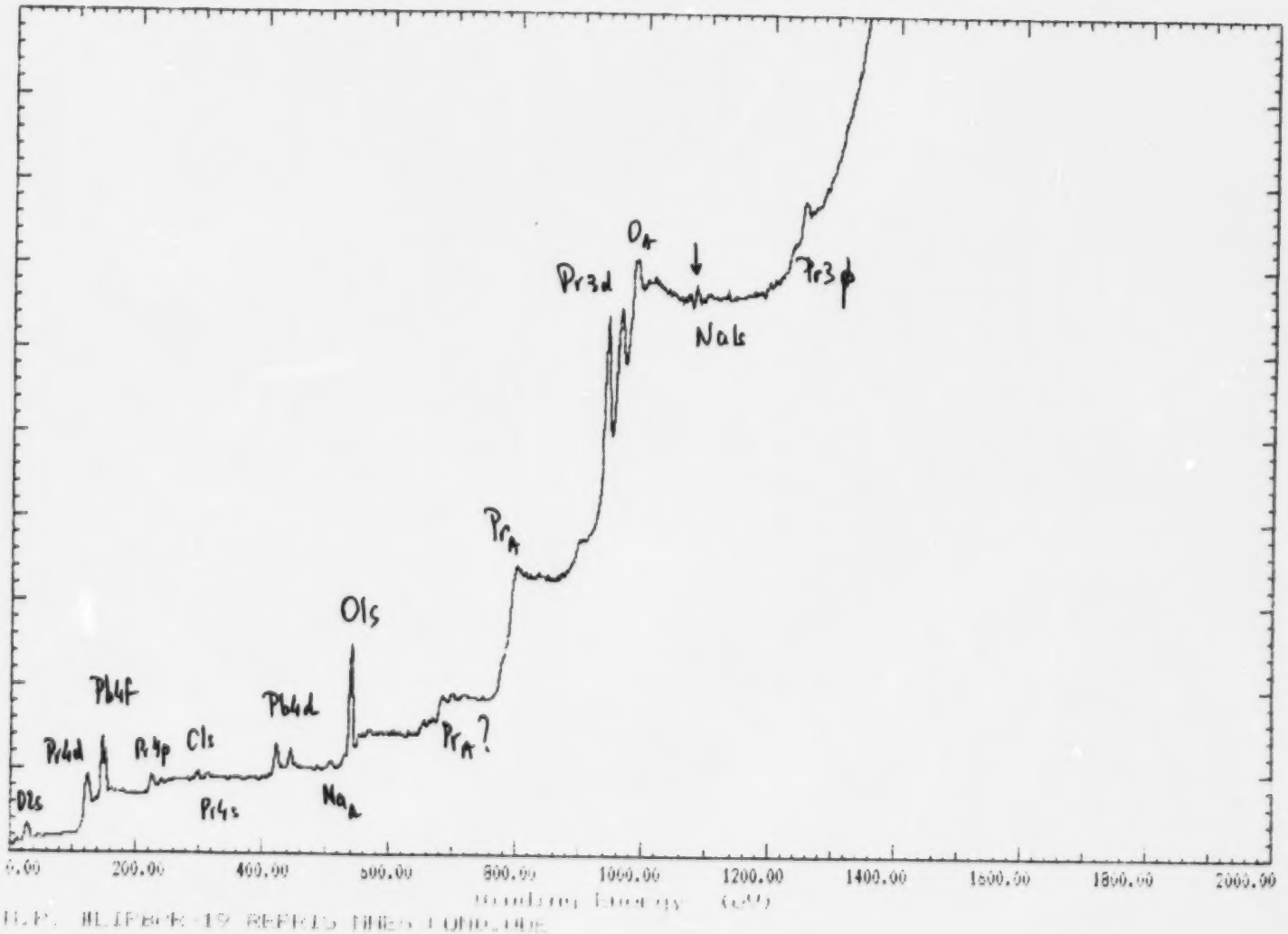
Mg XPS Analyser Energy = 20 eV Max Plotted Count Rate = 3107
Step Size = 0.10 eV. 67 Scans of 200 channels at 50 ms per chan

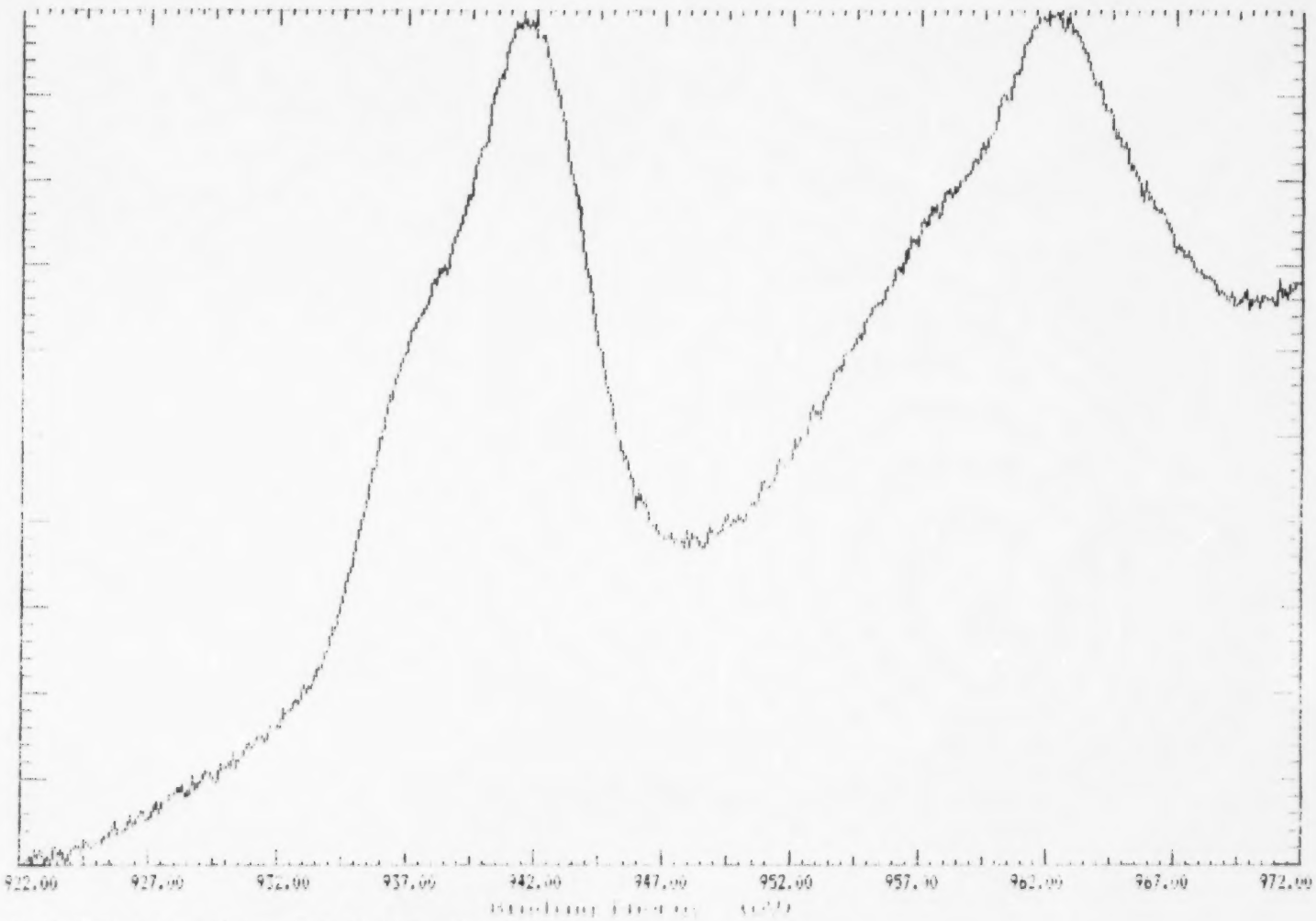


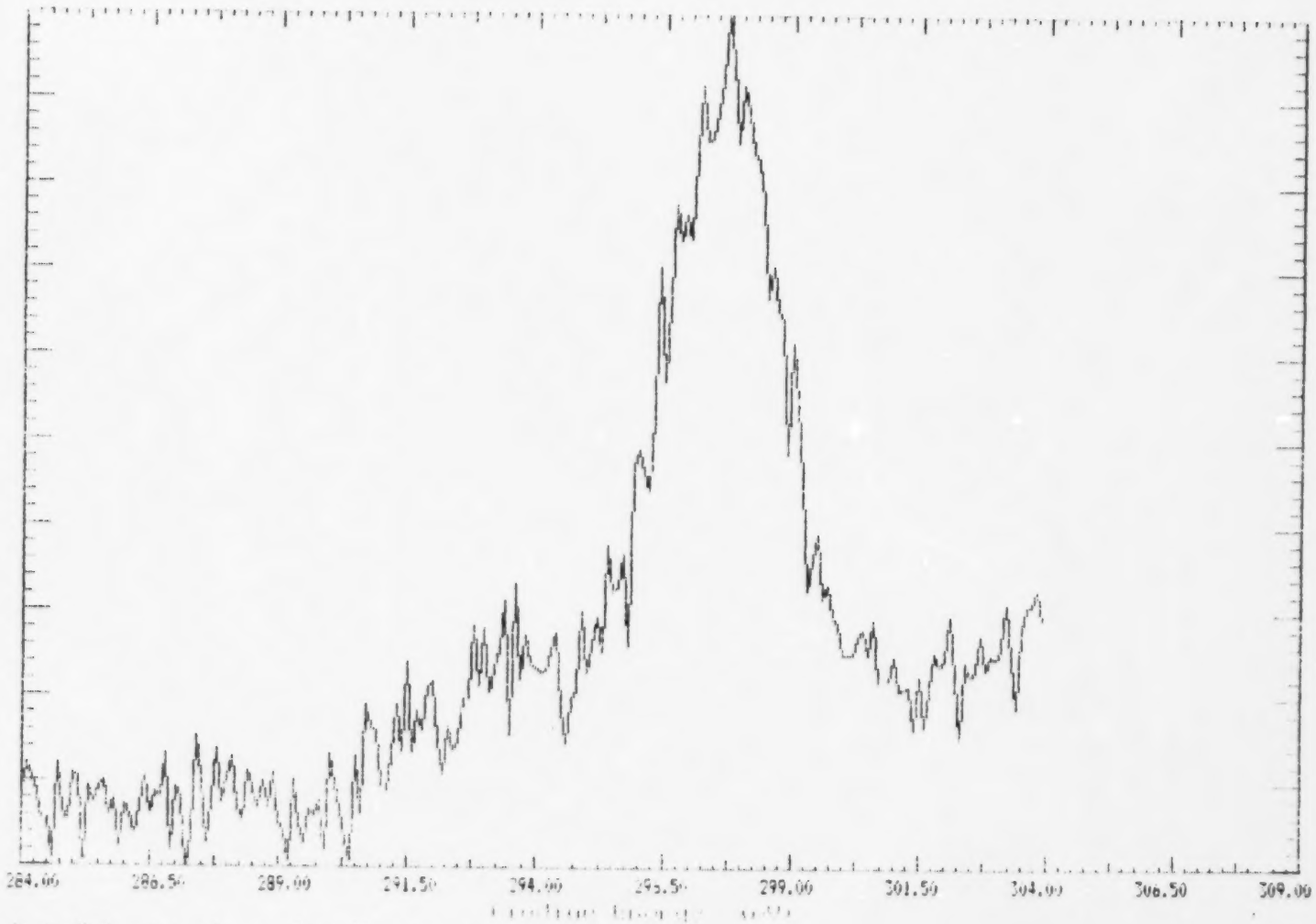
42.

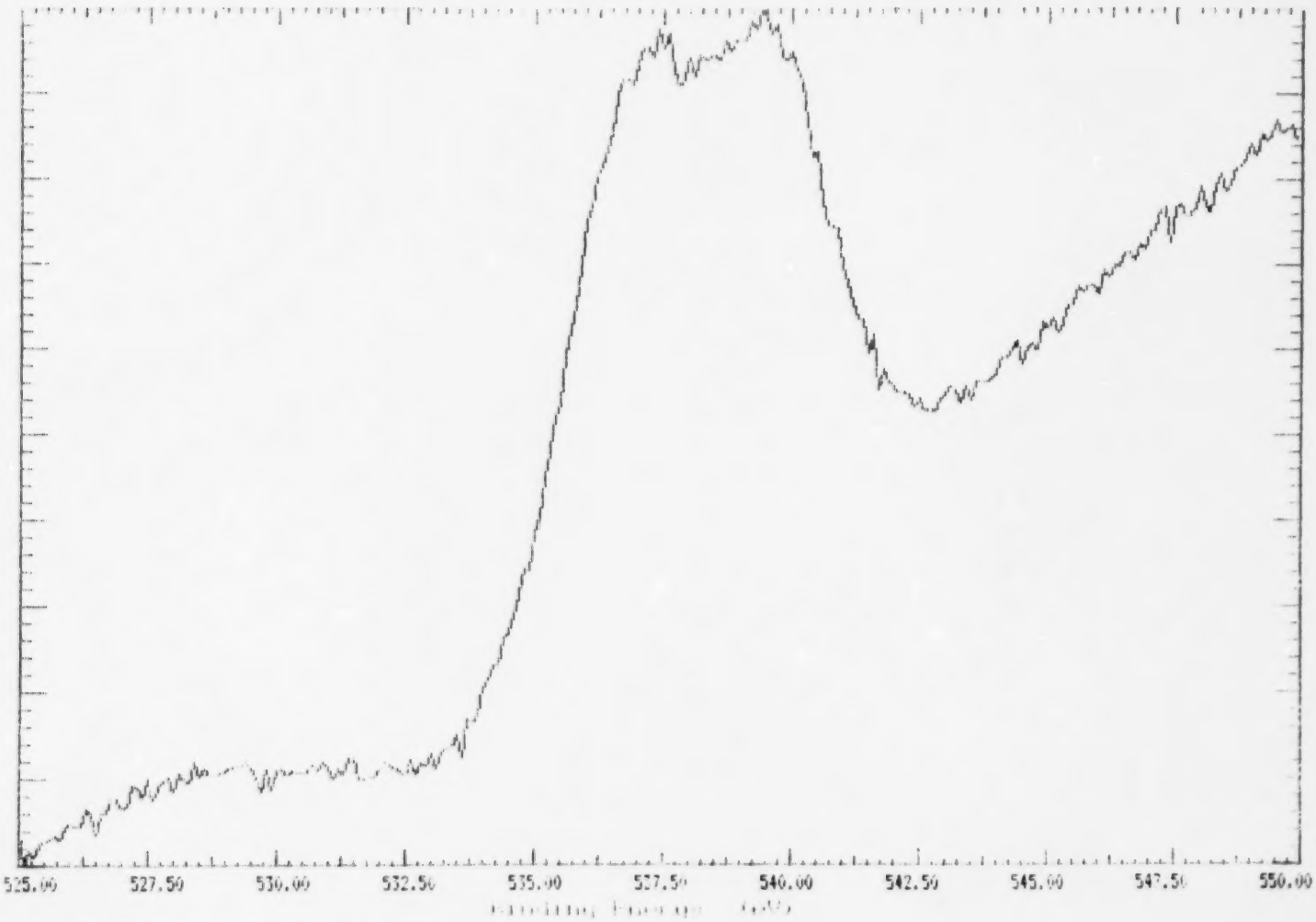

Mg XPS Analyser Energy = 20 eV
Step Size = 0.10 eV
922.00
927.00
932.00
937.00
942.00
947.00
952.00
957.00
962.00
967.00
972.00


Pr3d
Na1s
OA
O1s
Pr M
Pr A?
Pb4f
Pr4d
Pr4p
C1s
O2s
Na A
Pb4d
0.00
200.00
400.00
600.00
800.00
1000.00
1200.00
1400.00
1600.00
1800.00
2000.00


Region 1 SURVEY
VG SCIENTIFIC
Al XPS Analyser Energy = 50 eV Raw Plotted Count Rate = 146567
Step Size = 1.00 eV. 5 Scans of 1350 channels at 50 ms per chan
O1s
Pb4f
Pr4d
Pr4p
C1s
Pb4d
Pr4s
Na2
Pr3d
O1
Na1s
Pr3p
Pr1
Pr1?
0.00
200.00
400.00
600.00
800.00
1000.00
1200.00
1400.00
1600.00
1800.00
2000.00
Binding Energy (eV)

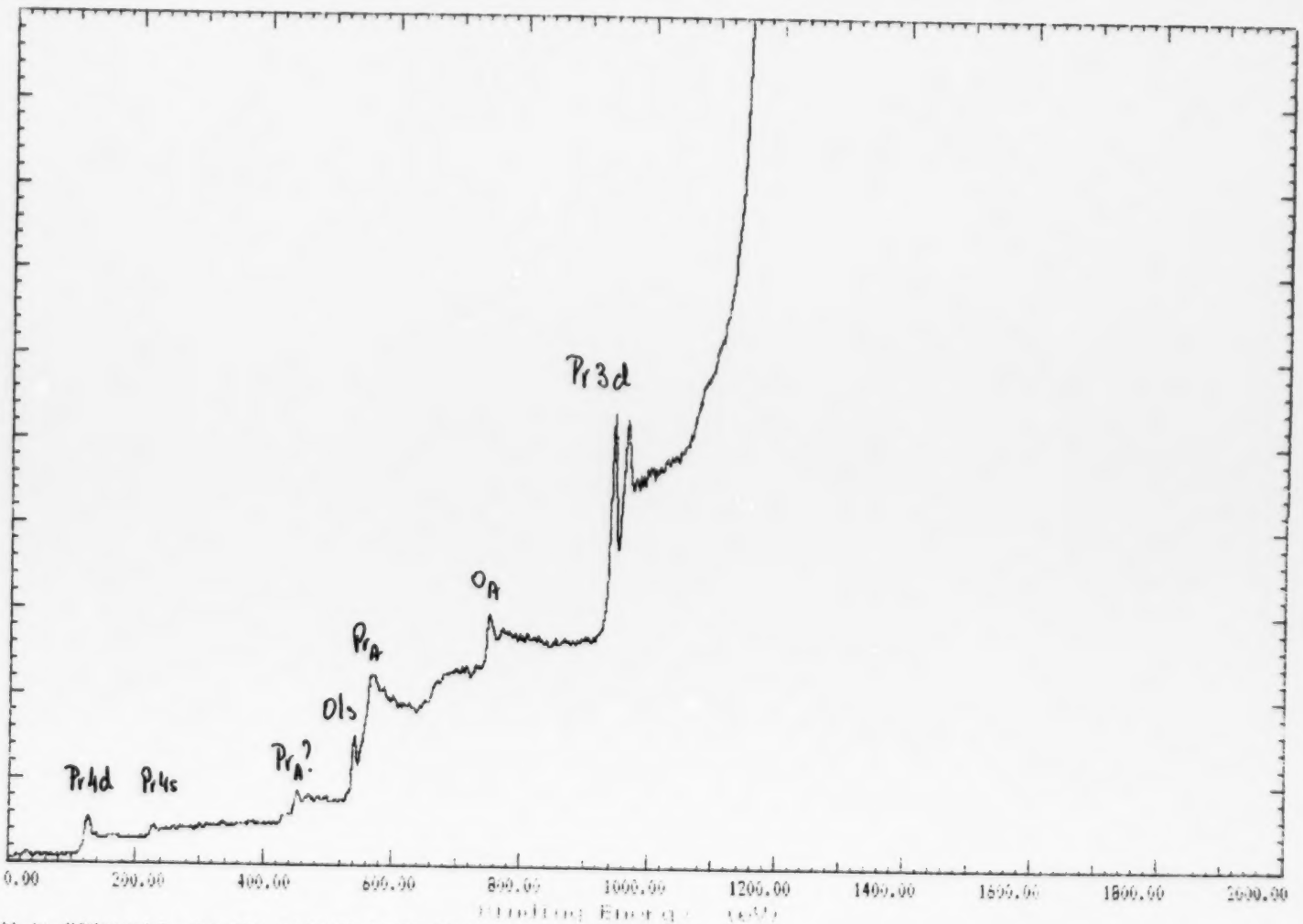

Mg XPS analyser Energy = 20 eV Max Plotted Count Rate = 19124
Step Size = 0.10 eV. 34 Scans of 400 channels at 50 ms per chan
922.00
927.00
932.00
937.00
942.00
947.00
952.00
957.00
962.00
967.00
972.00


Region 2 C1S
VG SCIENTIFIC
Mg XPS Analyser Energy = 20 eV Max Plotted Count Rate = 417
Step Size = 0.10 eV. 213 scans of 200 channels at 50 ms per chan
284.00
286.50
289.00
291.50
294.00
296.50
299.00
301.50
304.00
306.50
309.00


525.00
527.50
530.00
532.50
535.00
537.50
540.00
542.50
545.00
547.50
550.00

[redacted] Region 4 SURVEY VG SCIENTIFIC

Mg XPS Analyser Energy = 20 eV Max Plotted Count Rate = [redacted]
Step Size 1.00 eV. 5 Scans of 1150 channels at 50 ms per chan

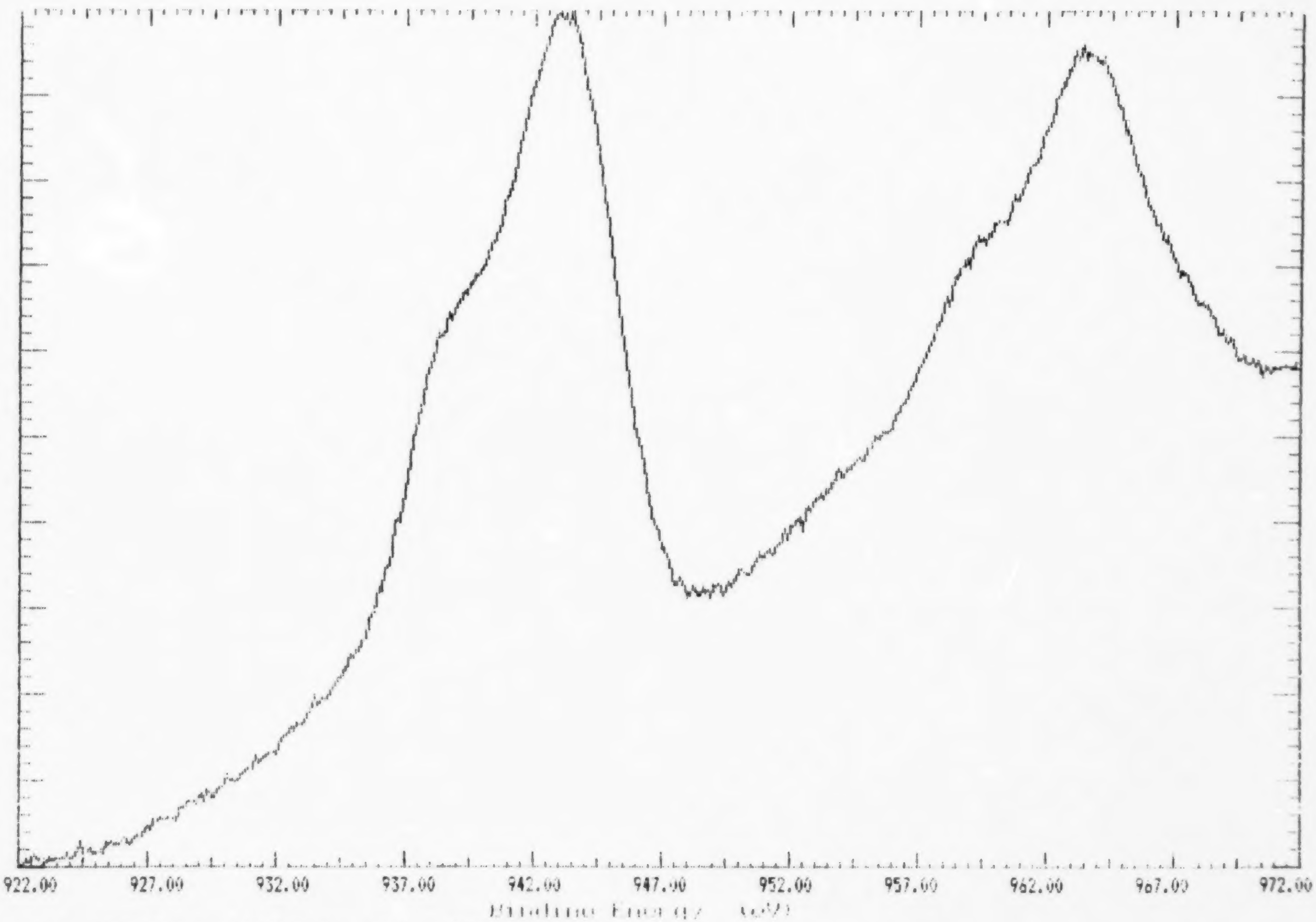


[redacted]

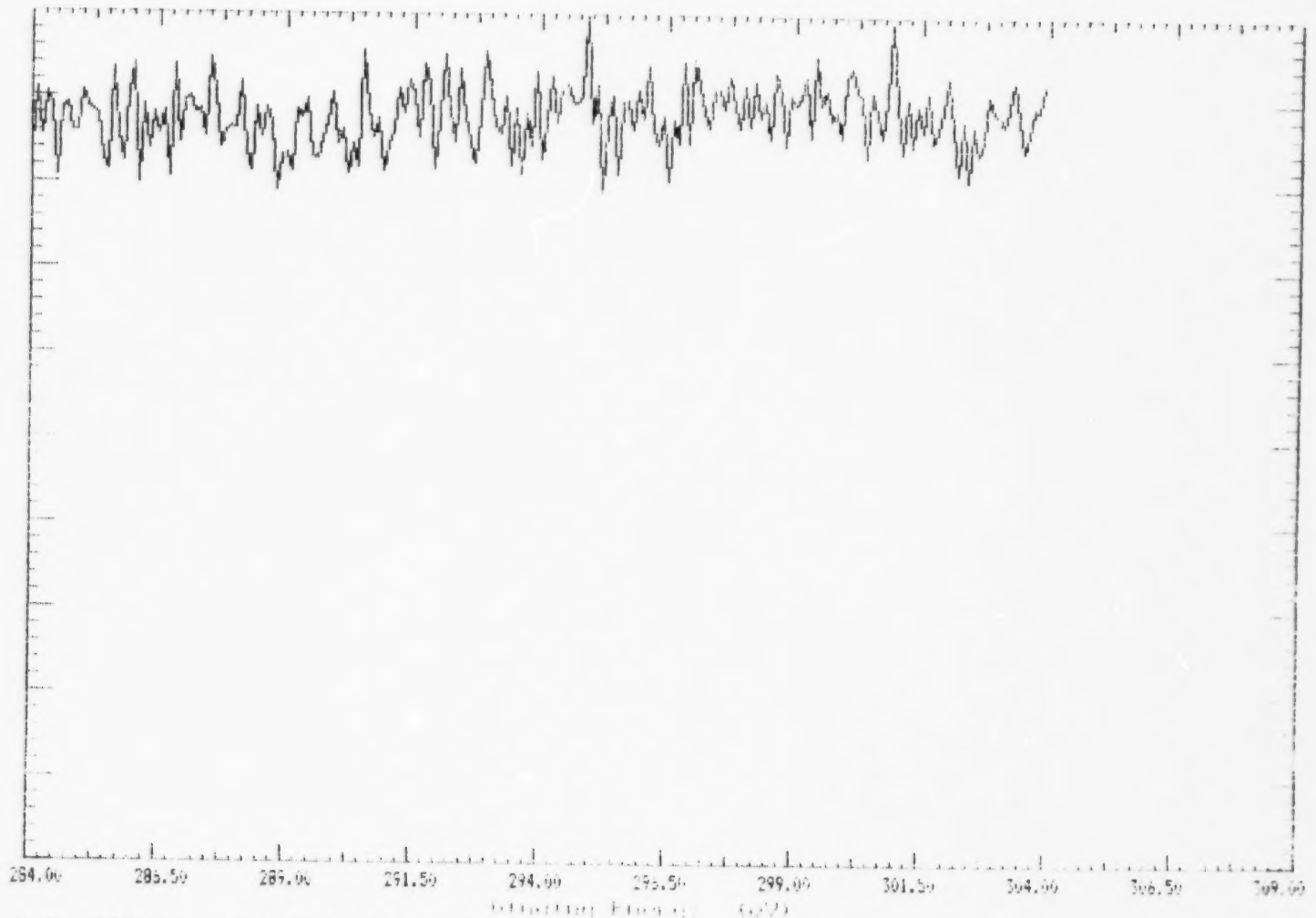
49.

MPD112 Region 1 PR30 VG SCIENTIFIC

Mg XPS Analyser Energy = 20 eV Max Plotted Count Rate = 24172
Step Size = 0.10 eV. 38 Scans of 500 channels at 50 ms per chan

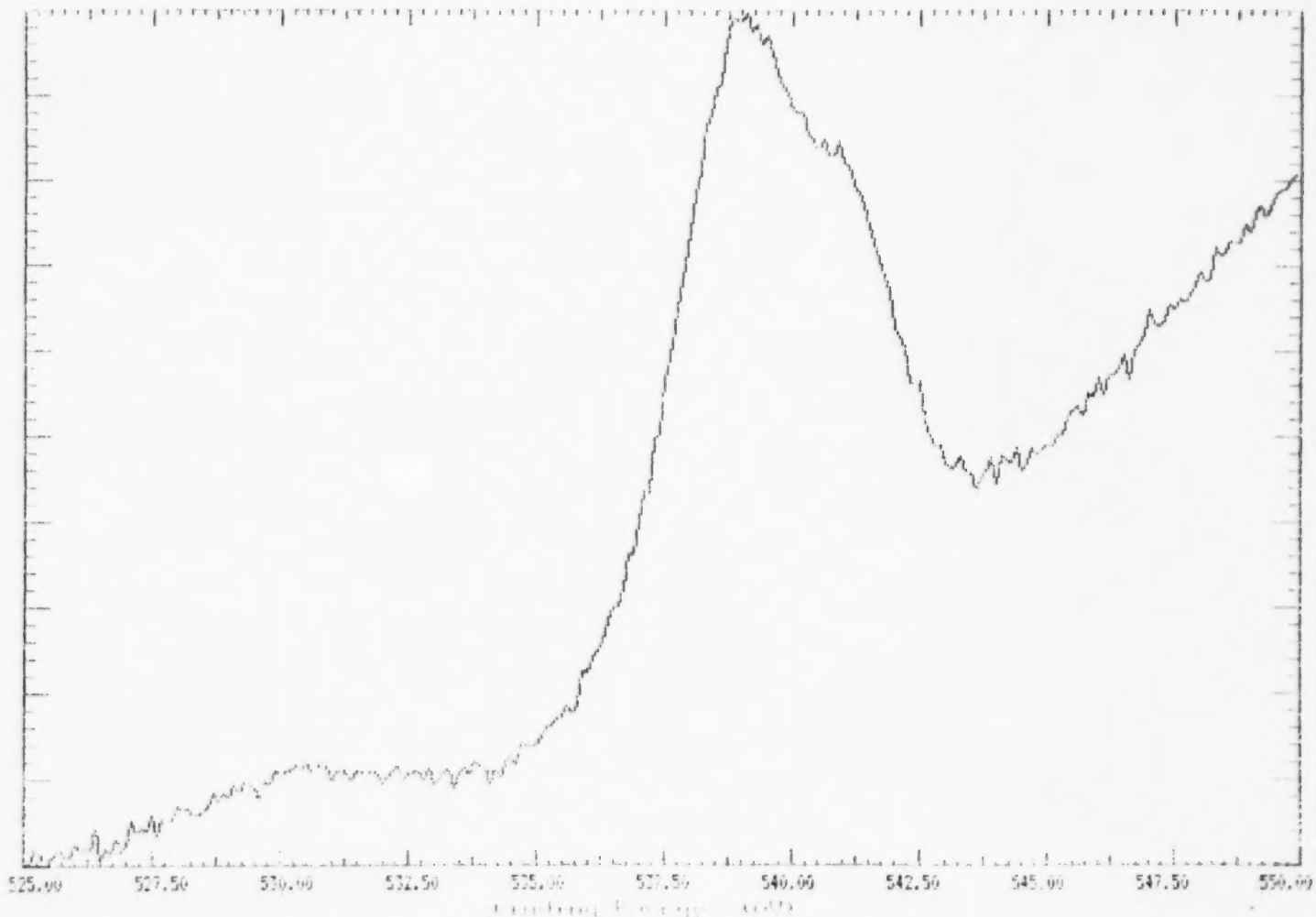


N.F. #FR207 G-LOUPE 15 DEG. HOR POS. XPS
[illegible]
[illegible]


284.00
286.50
289.00
291.50
294.00
296.50
299.00
301.50
304.00
306.50
309.00

MF012 Region 3 O1S VG SCIENTIFIC

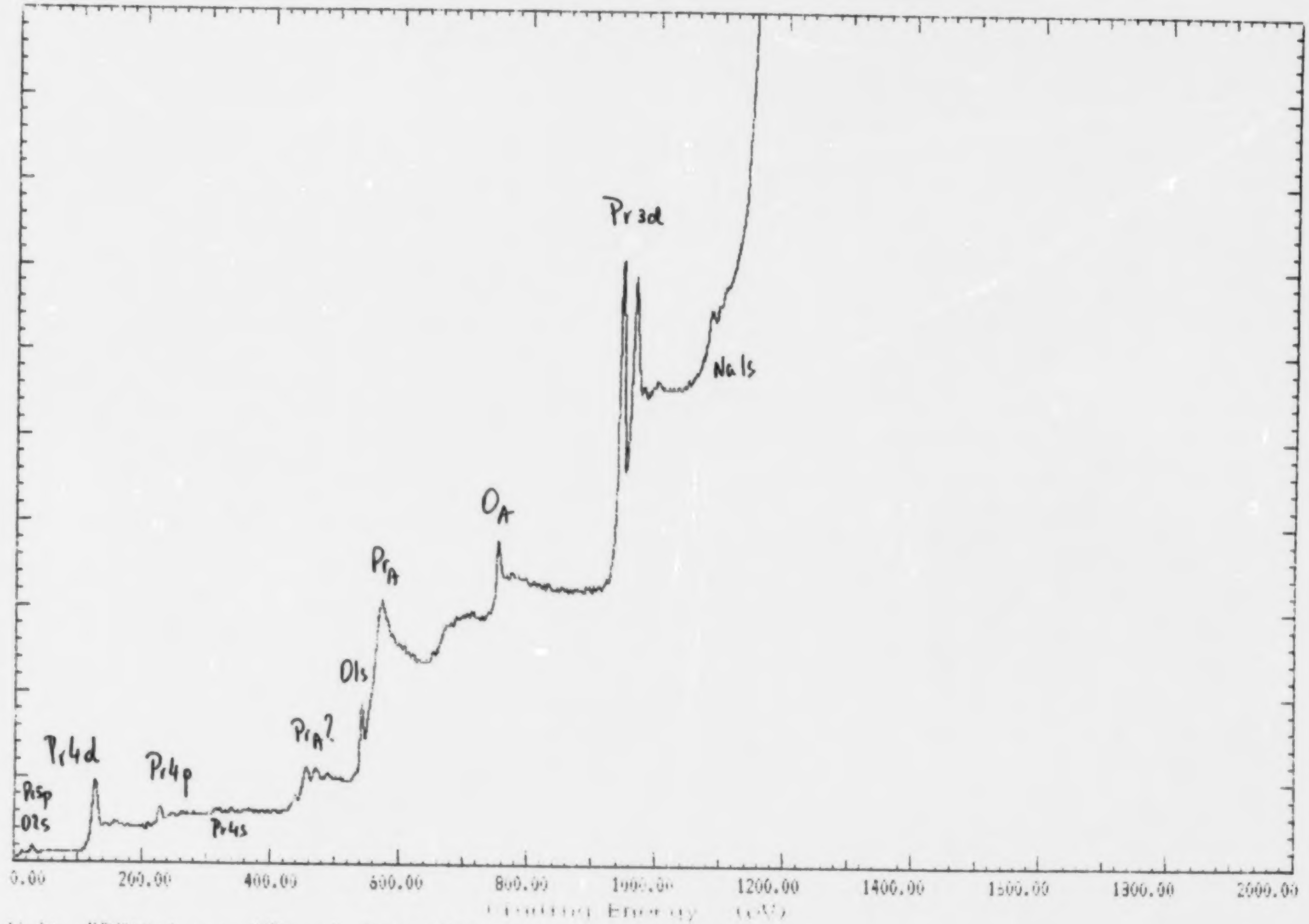
Mg XPS Analyser Energy = 20 eV Max Plotted Count Rate = 9570
Step Size = 0.10 eV. 60 Scans of 250 Channels at 50 ms per chan

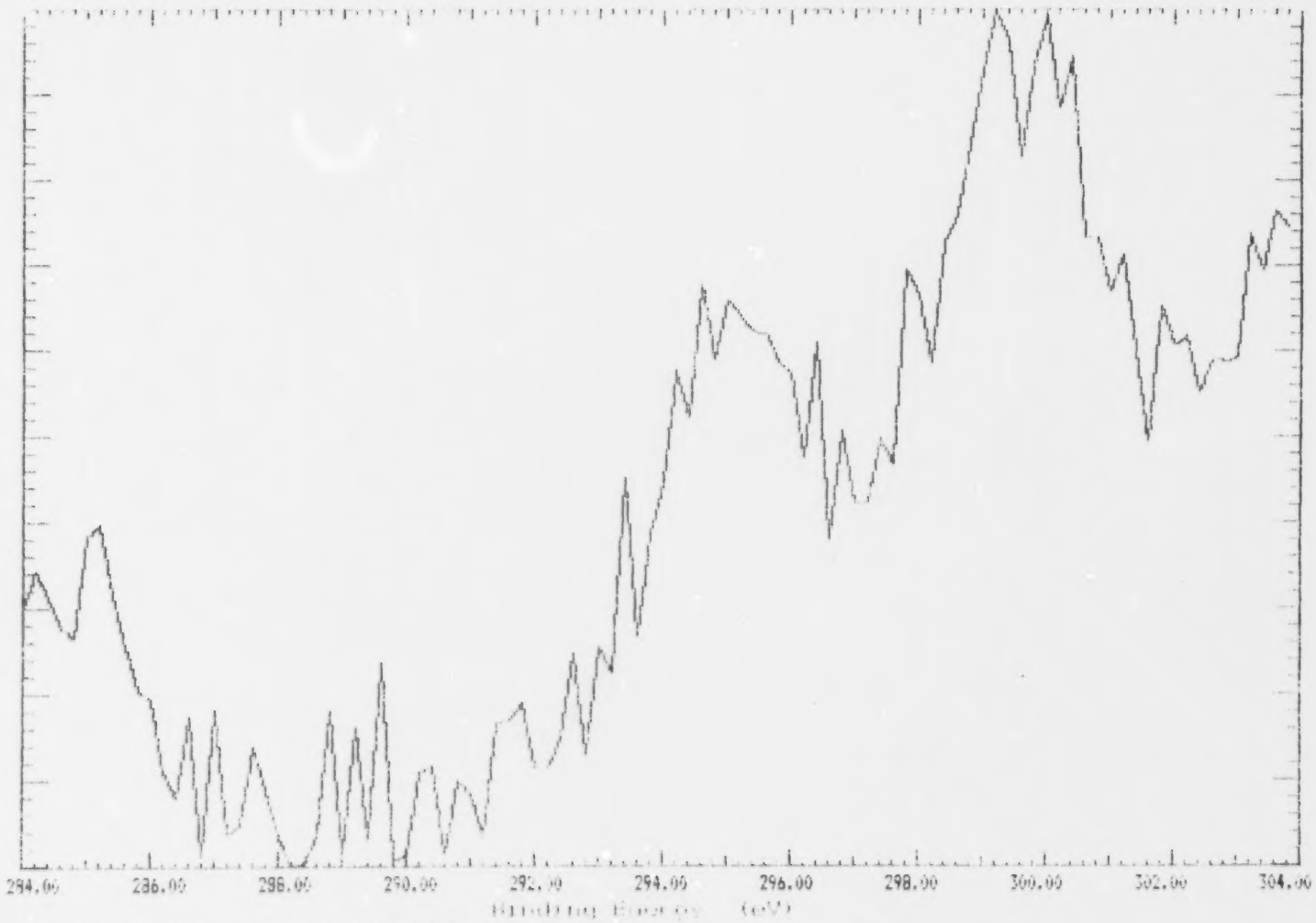


[illegible] Region 4 SURVEY VG SCIENTIFIC

Mg XPS Analyser Energy = 50 eV Max Plotted Count Rate = 260880

Step Size = 1.00 eV. 4 scans of 1150 channels at 50 ms per chan




294.00
296.00
298.00
300.00
302.00
304.00
Binding Energy (eV)

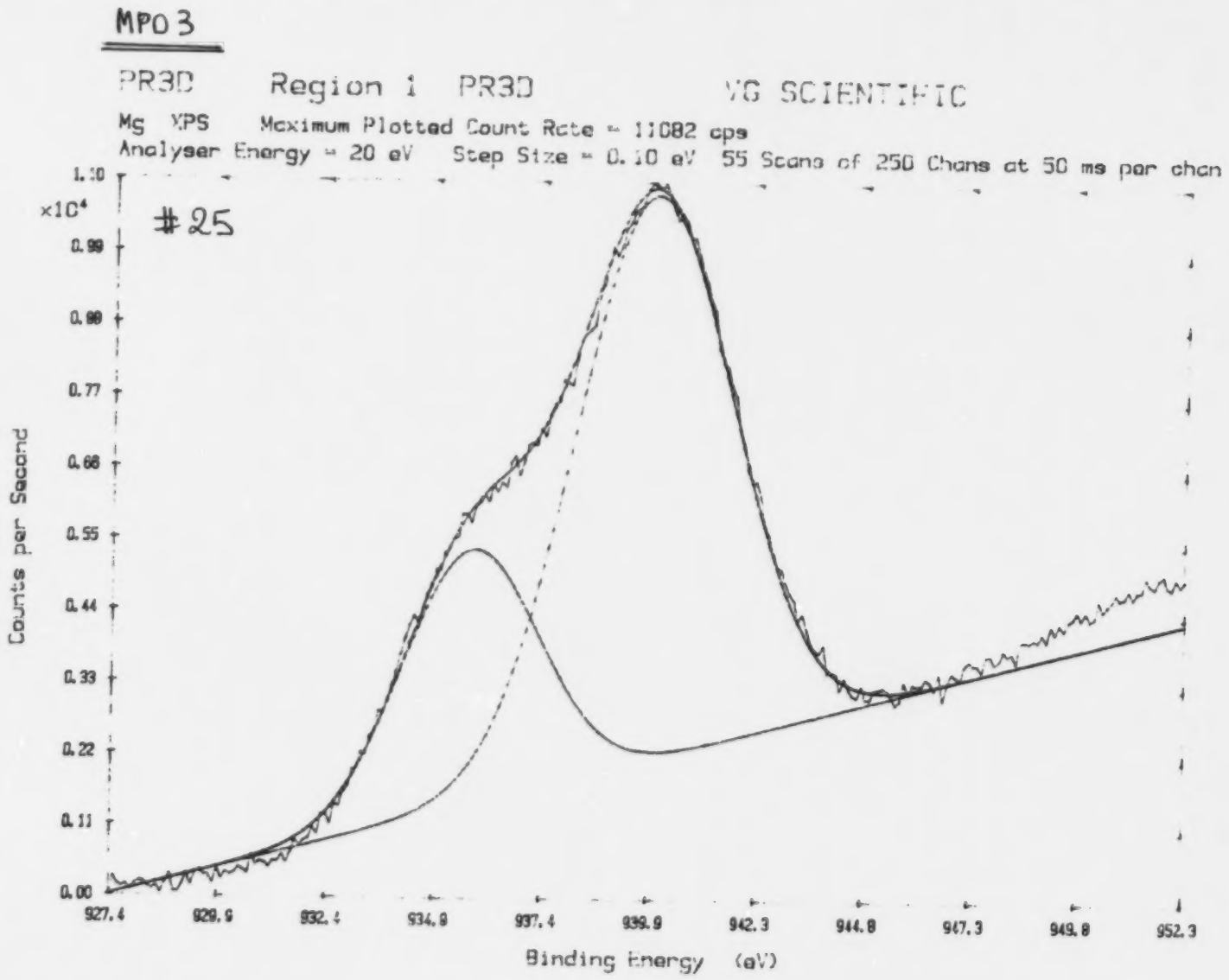

MP03
PR3D Region 1 PR3D VG SCIENTIFIC
Mg XPS Maximum Plotted Count Rate = 11082 cps
Analyser Energy = 20 eV Step Size = 0.10 eV 55 Scans of 250 Chans at 50 ms per chan
#25
x10⁴
1.10
0.99
0.88
0.77
0.66
0.55
0.44
0.33
0.22
0.11
0.00
Counts per Second
927.4
929.9
932.4
934.9
937.4
939.9
942.3
944.8
947.3
949.8
952.3
Binding Energy (eV)

FIG. 1

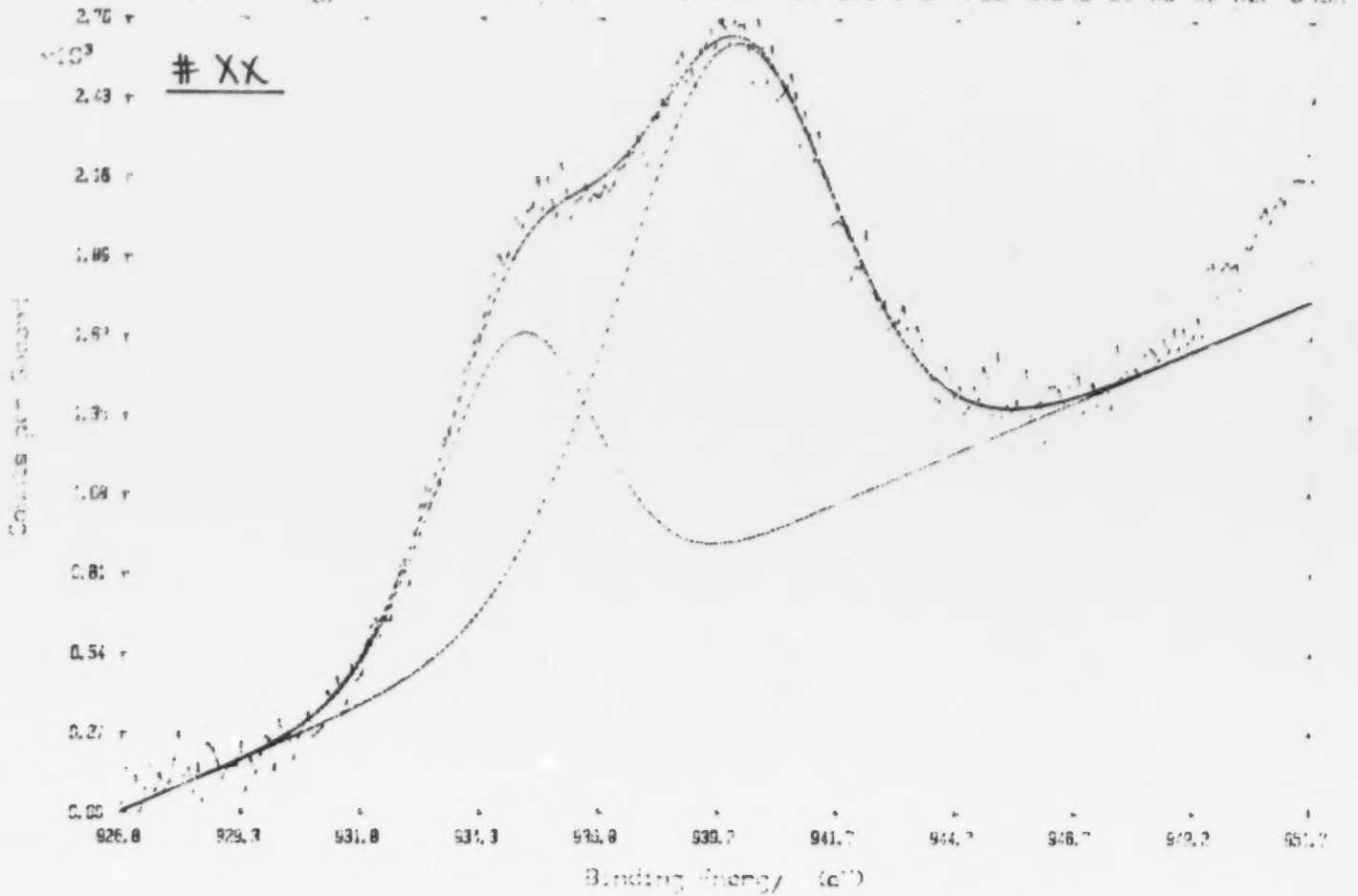

XX
926.8
929.3
931.8
934.3
936.8
939.3
941.8
944.3
946.8
949.3
951.8
Binding Energy (eV)

FIG. 2

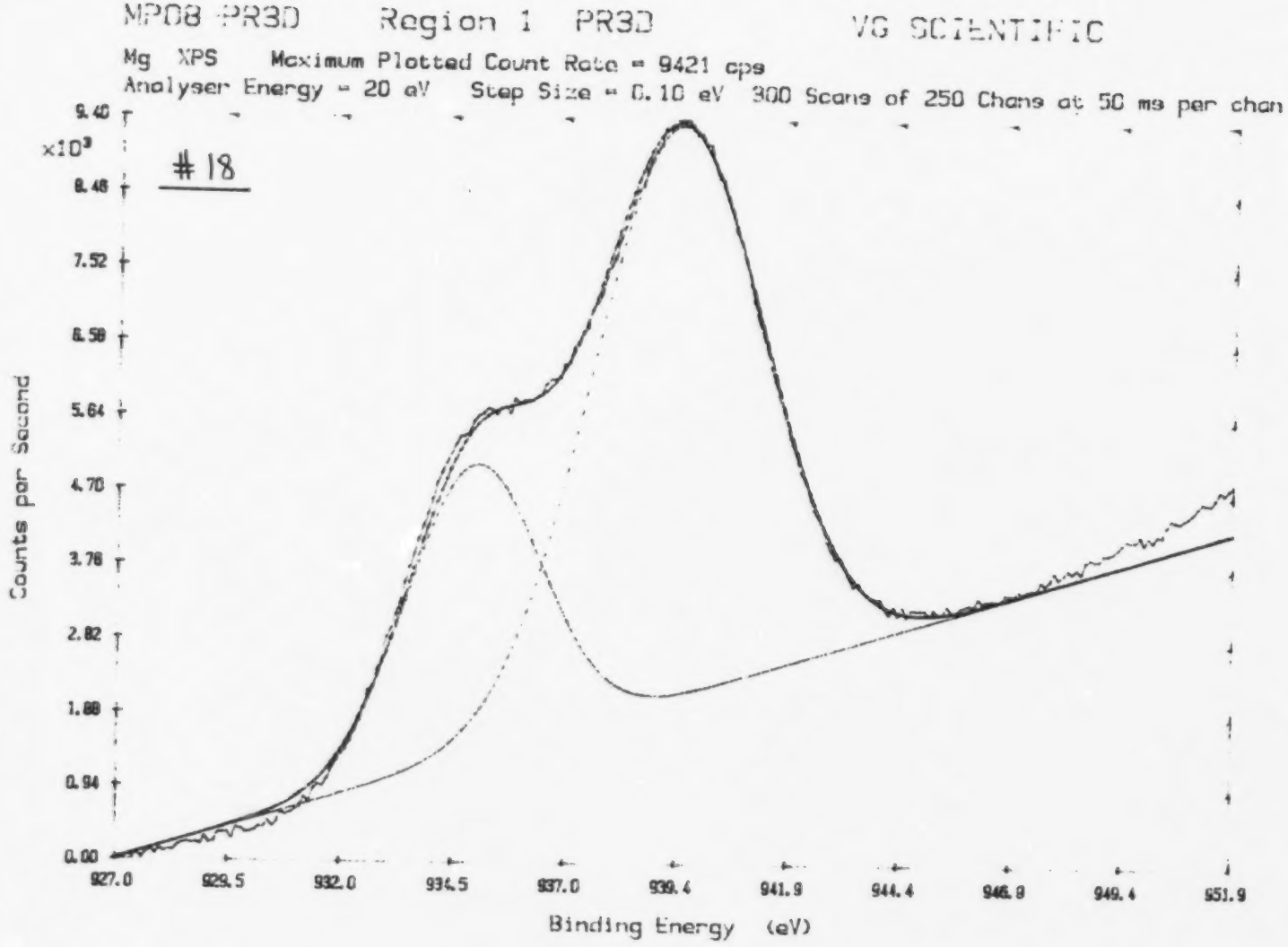

MP08 PR3D Region 1 PR3D VG SCIENTIFIC
Mg XPS Maximum Plotted Count Rate = 9421 cps
Analyser Energy = 20 eV Step Size = 0.10 eV 300 Scans of 250 Chans at 50 ms per chan
#18
x10³
9.40
8.46
7.52
6.58
5.64
4.70
3.76
2.82
1.88
0.94
0.00
Counts per Second
927.0
929.5
932.0
934.5
937.0
939.4
941.9
944.4
946.9
949.4
951.9
Binding Energy (eV)

FIG. 3

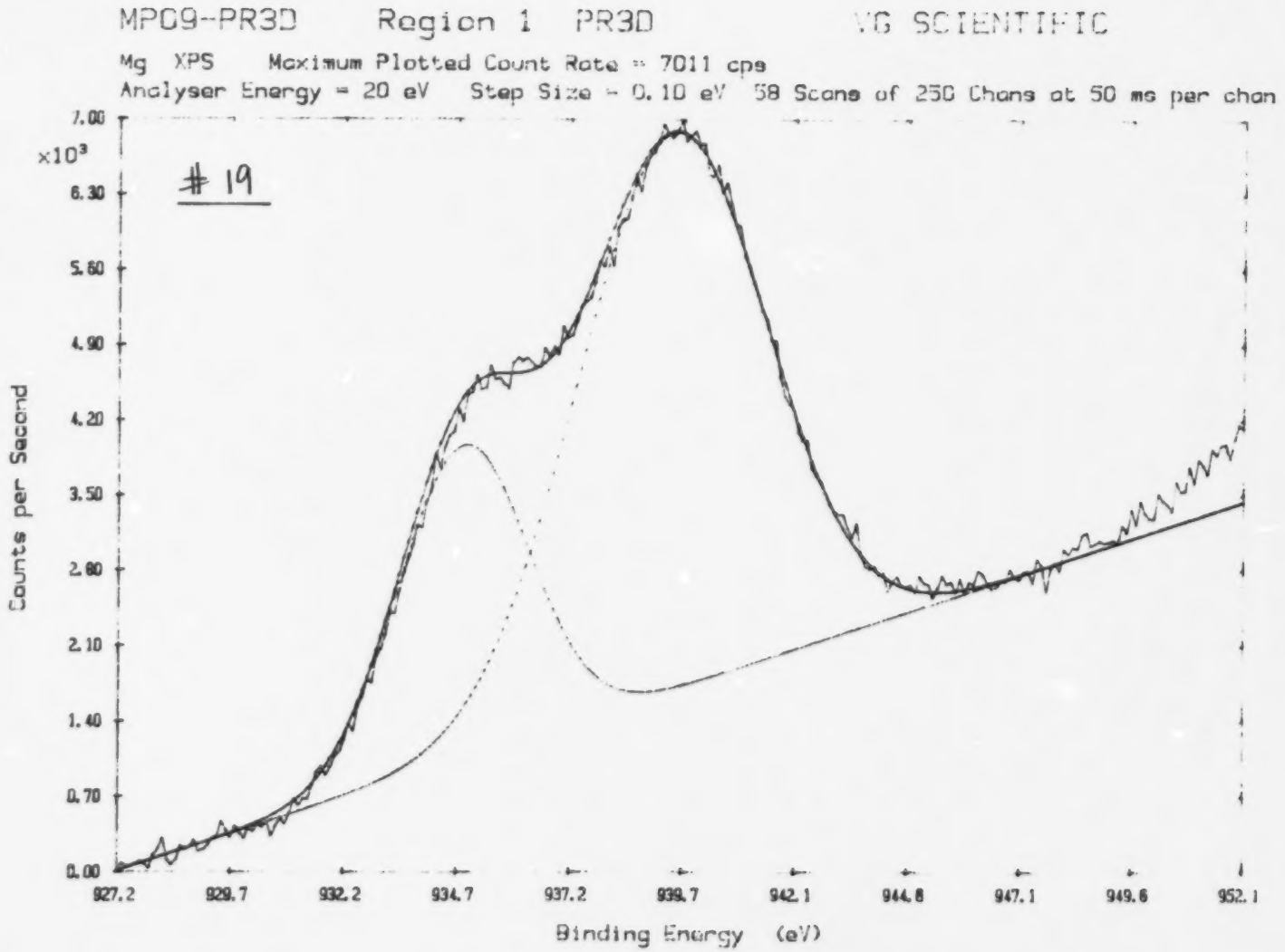

MP09-PR3D Region 1 PR3D VG SCIENTIFIC
Mg XPS Maximum Plotted Count Rate = 7011 cps
Analyser Energy = 20 eV Step Size = 0.10 eV 58 Scans of 250 Chans at 50 ms per chan
#19
x10³
7.00
6.30
5.60
4.90
4.20
3.50
2.80
2.10
1.40
0.70
0.00
Counts per Second
927.2
929.7
932.2
934.7
937.2
939.7
942.1
944.8
947.1
949.6
952.1
Binding Energy (eV)

FIG. 4

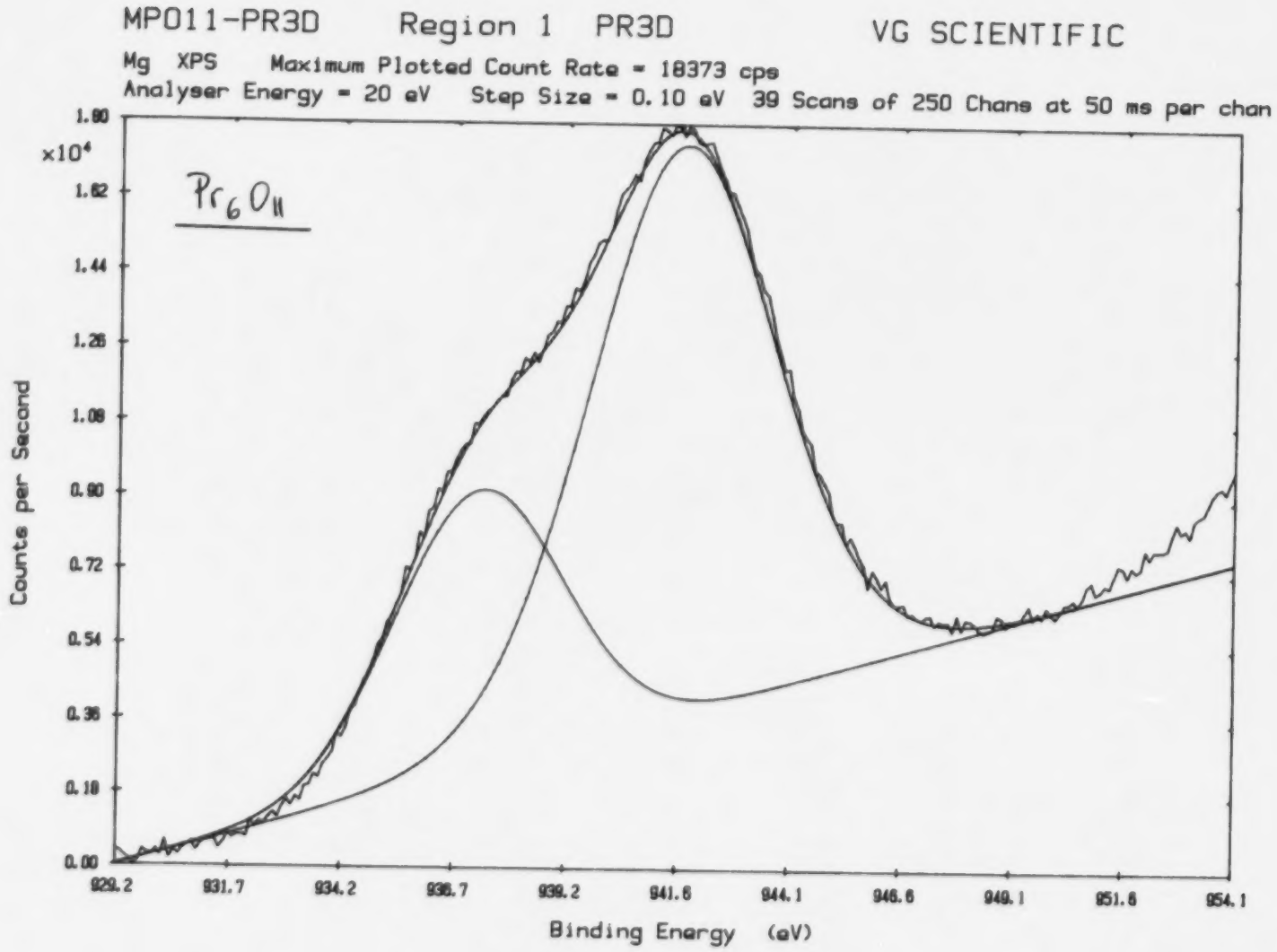

MP011-PR3D Region 1 PR3D VG SCIENTIFIC
Mg XPS Maximum Plotted Count Rate = 18373 cps
Analyser Energy = 20 eV Step Size = 0.10 eV 39 Scans of 250 Chans at 50 ms per chan
Pr6O11
x10⁴
1.80
1.62
1.44
1.26
1.08
0.90
0.72
0.54
0.36
0.18
0.00
Counts per Second
929.2
931.7
934.2
936.7
939.2
941.6
944.1
946.6
949.1
951.6
954.1
Binding Energy (eV)

FIG. 5

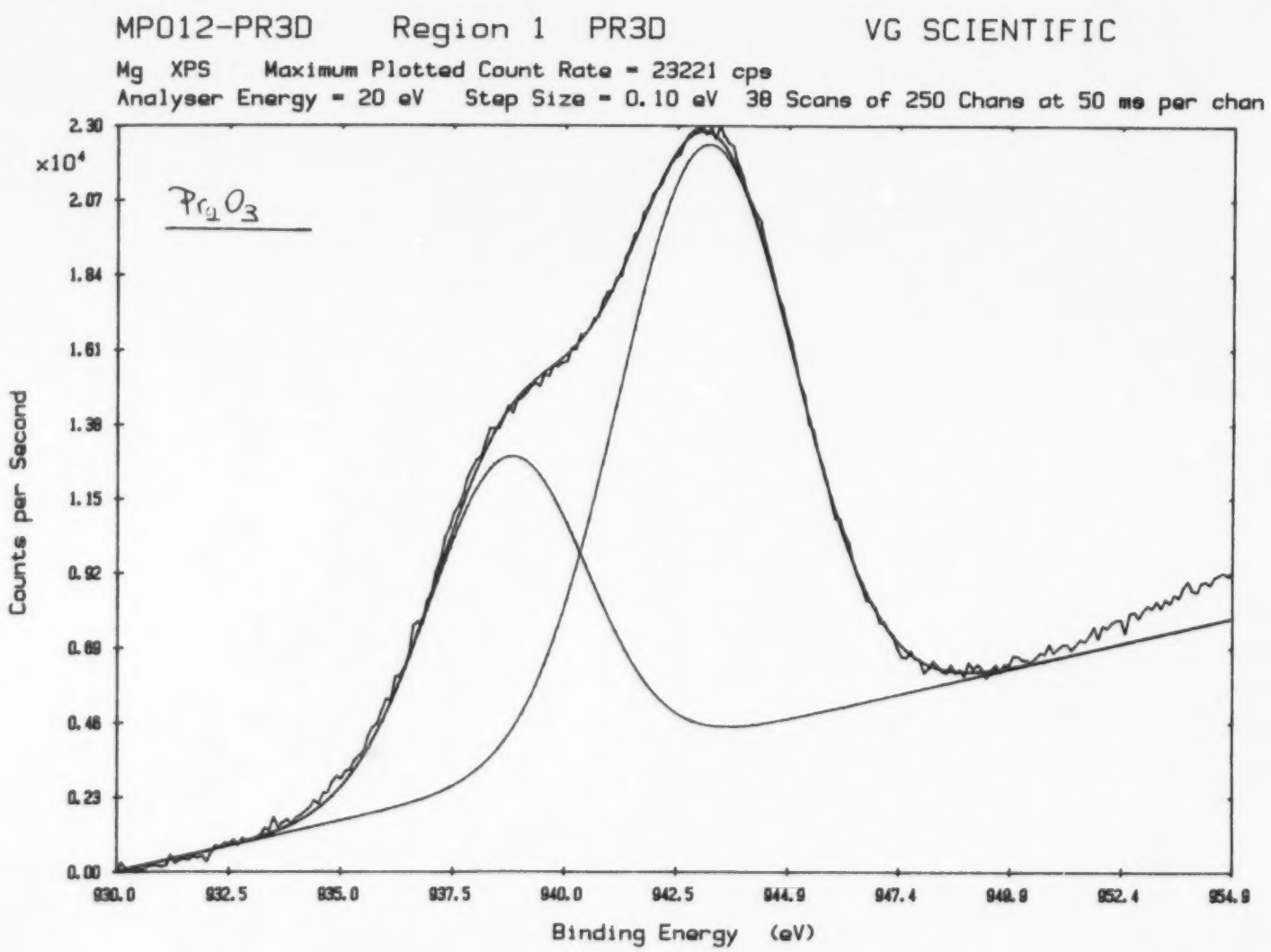

MP012-PR3D Region 1 PR3D VG SCIENTIFIC
Mg XPS Maximum Plotted Count Rate = 23221 cps
Analyser Energy = 20 eV Step Size = 0.10 eV 38 Scans of 250 Chans at 50 ms per chan
x10⁴
2.30
2.07
1.84
1.61
1.38
1.15
0.92
0.69
0.46
0.23
0.00
Counts per Second
Pr2O3
930.0
932.5
935.0
937.5
940.0
942.5
944.9
947.4
949.9
952.4
954.9
Binding Energy (eV)

FIG. 6

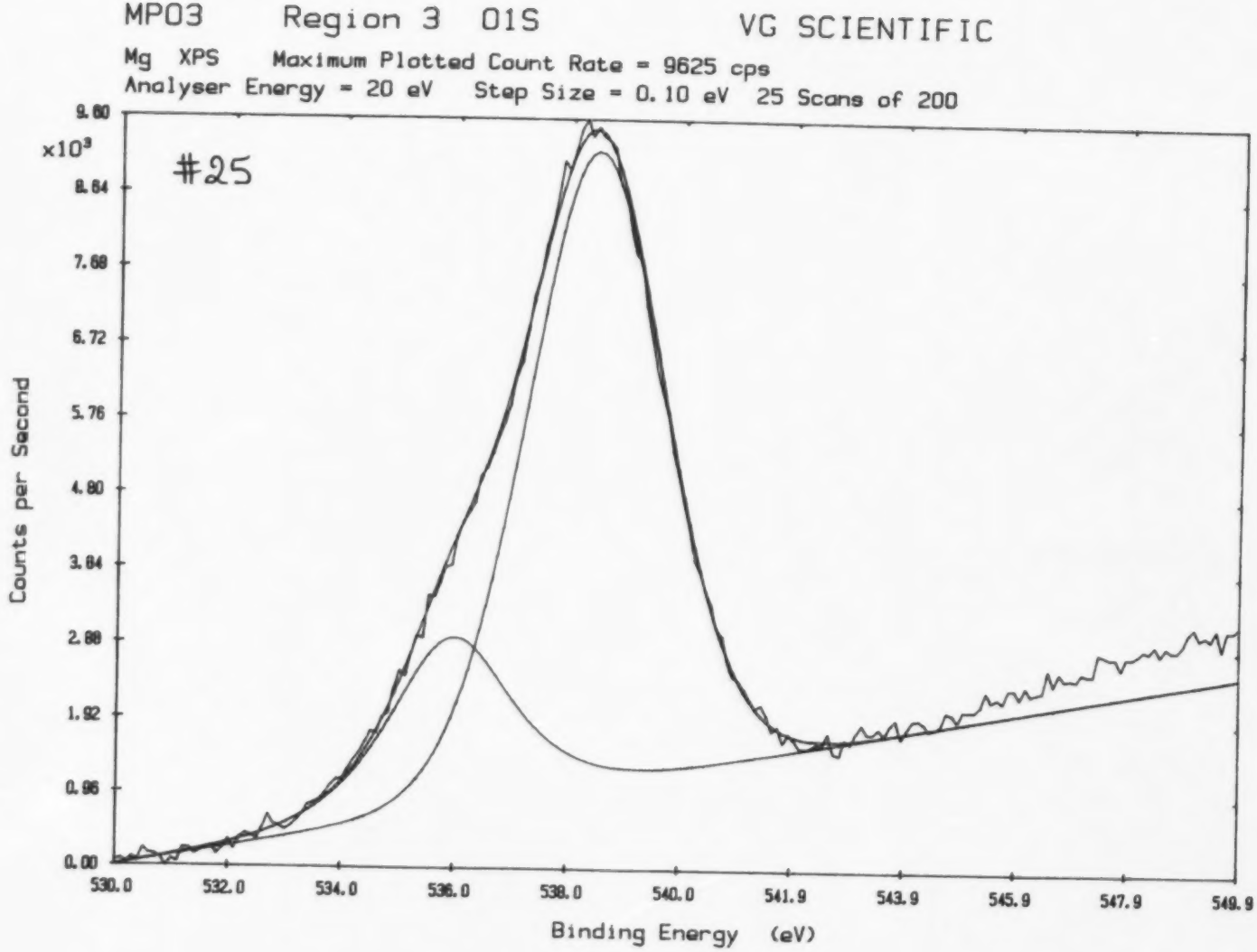

MP03 Region 3 01S
VG SCIENTIFIC
Mg XPS Maximum Plotted Count Rate = 9625 cps
Analyser Energy = 20 eV Step Size = 0.10 eV 25 Scans of 200
#25
x10³
9.60
8.64
7.68
6.72
5.76
4.80
3.84
2.88
1.92
0.96
0.00
Counts per Second
530.0
532.0
534.0
536.0
538.0
540.0
541.9
543.9
545.9
547.9
549.9
Binding Energy (eV)

FIG.7

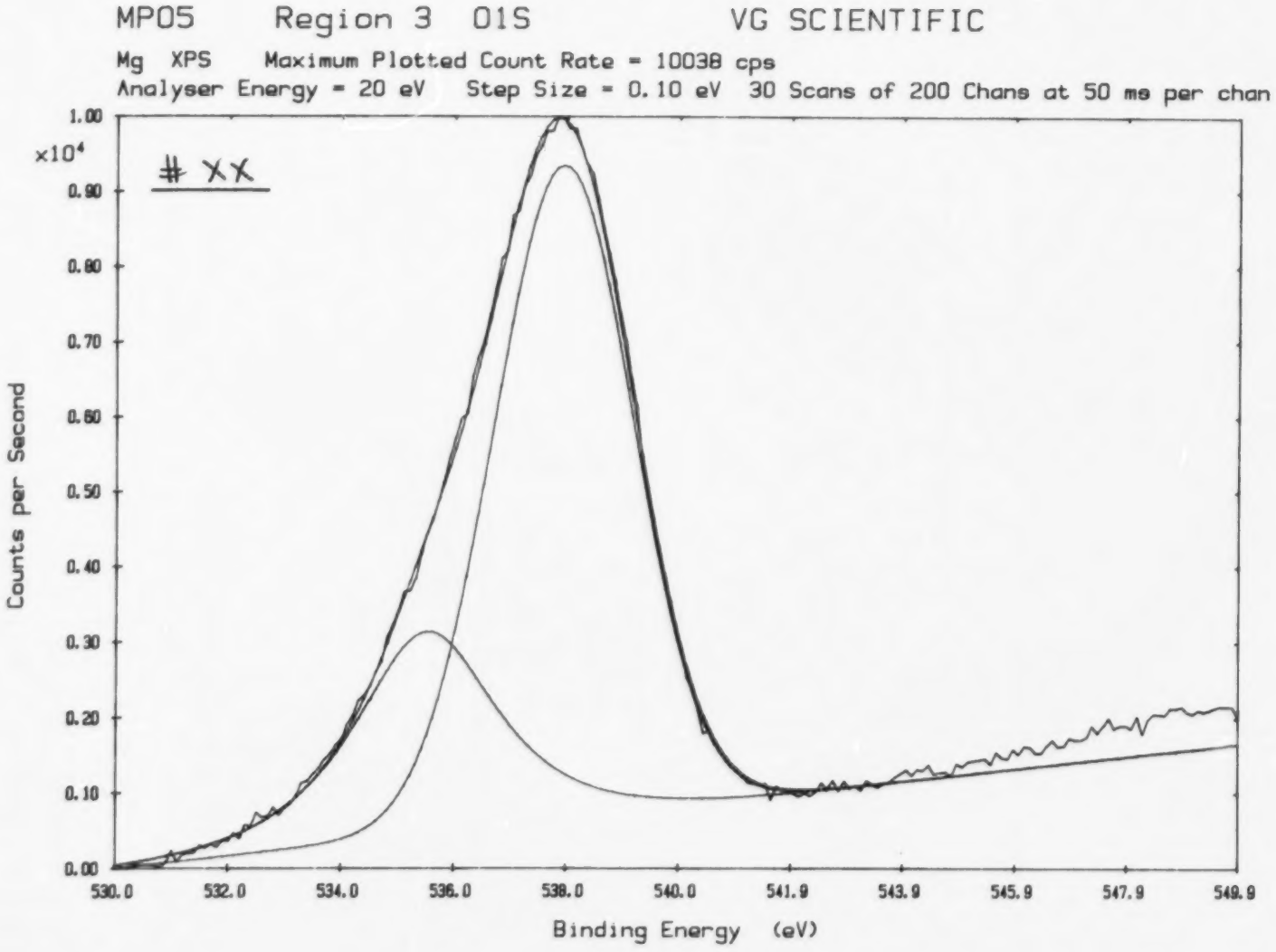

MP05 Region 3 01S VG SCIENTIFIC
Mg XPS Maximum Plotted Count Rate = 10038 cps
Analyser Energy = 20 eV Step Size = 0.10 eV 30 Scans of 200 Chans at 50 ms per chan
XX
x10⁴
1.00
0.90
0.80
0.70
0.60
0.50
0.40
0.30
0.20
0.10
0.00
Counts per Second
530.0
532.0
534.0
536.0
538.0
540.0
541.9
543.9
545.9
547.9
549.9
Binding Energy (eV)

FIG. 8

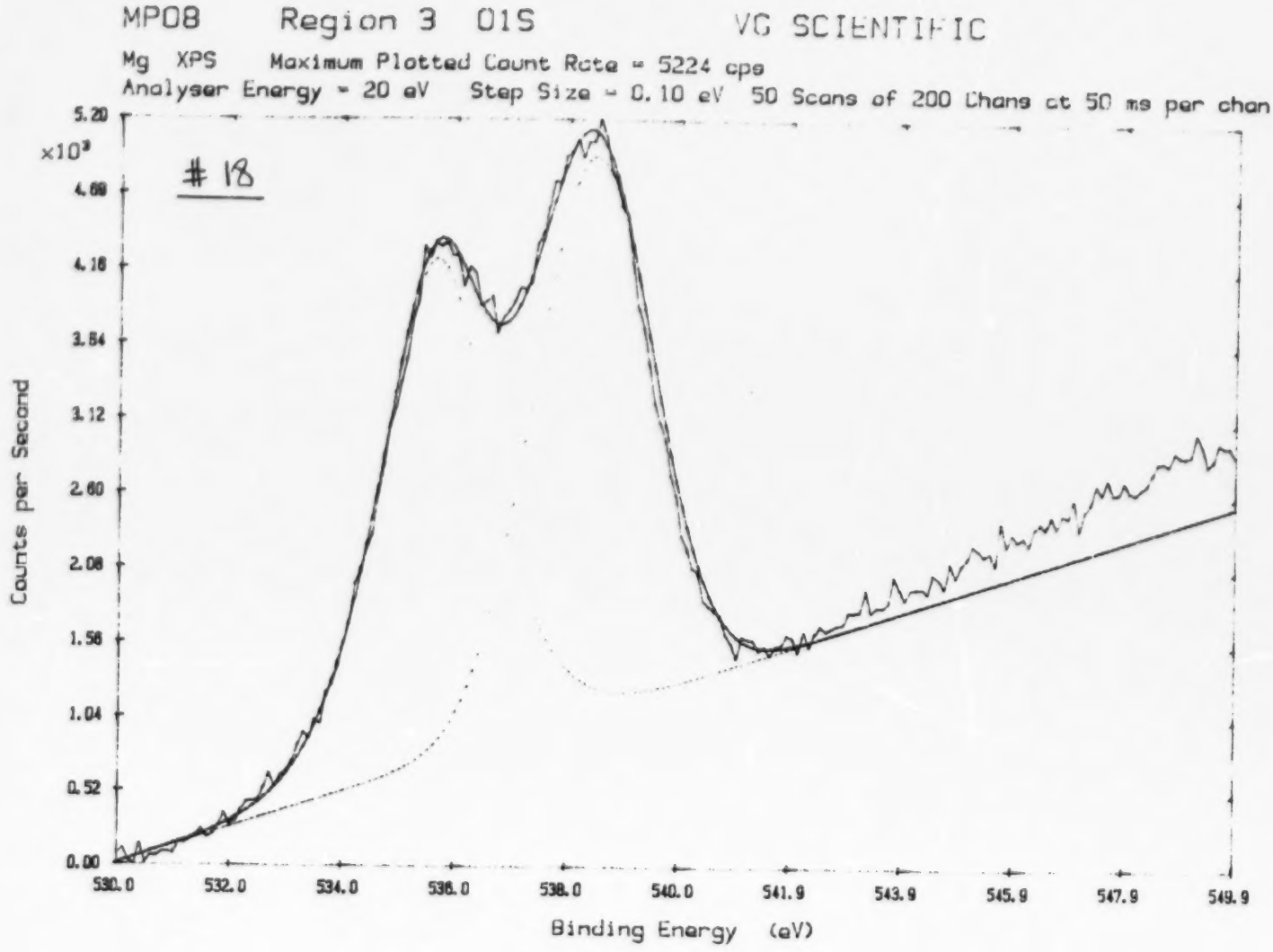

MP08 Region 3 01S
VG SCIENTIFIC
Mg XPS Maximum Plotted Count Rate = 5224 cps
Analyser Energy = 20 eV Step Size = 0.10 eV 50 Scans of 200 Chans at 50 ms per chan
#18
Counts per Second
x10³
5.20
4.68
4.16
3.64
3.12
2.60
2.08
1.56
1.04
0.52
0.00
530.0
532.0
534.0
536.0
538.0
540.0
541.9
543.9
545.9
547.9
549.9
Binding Energy (eV)

FIG. 9

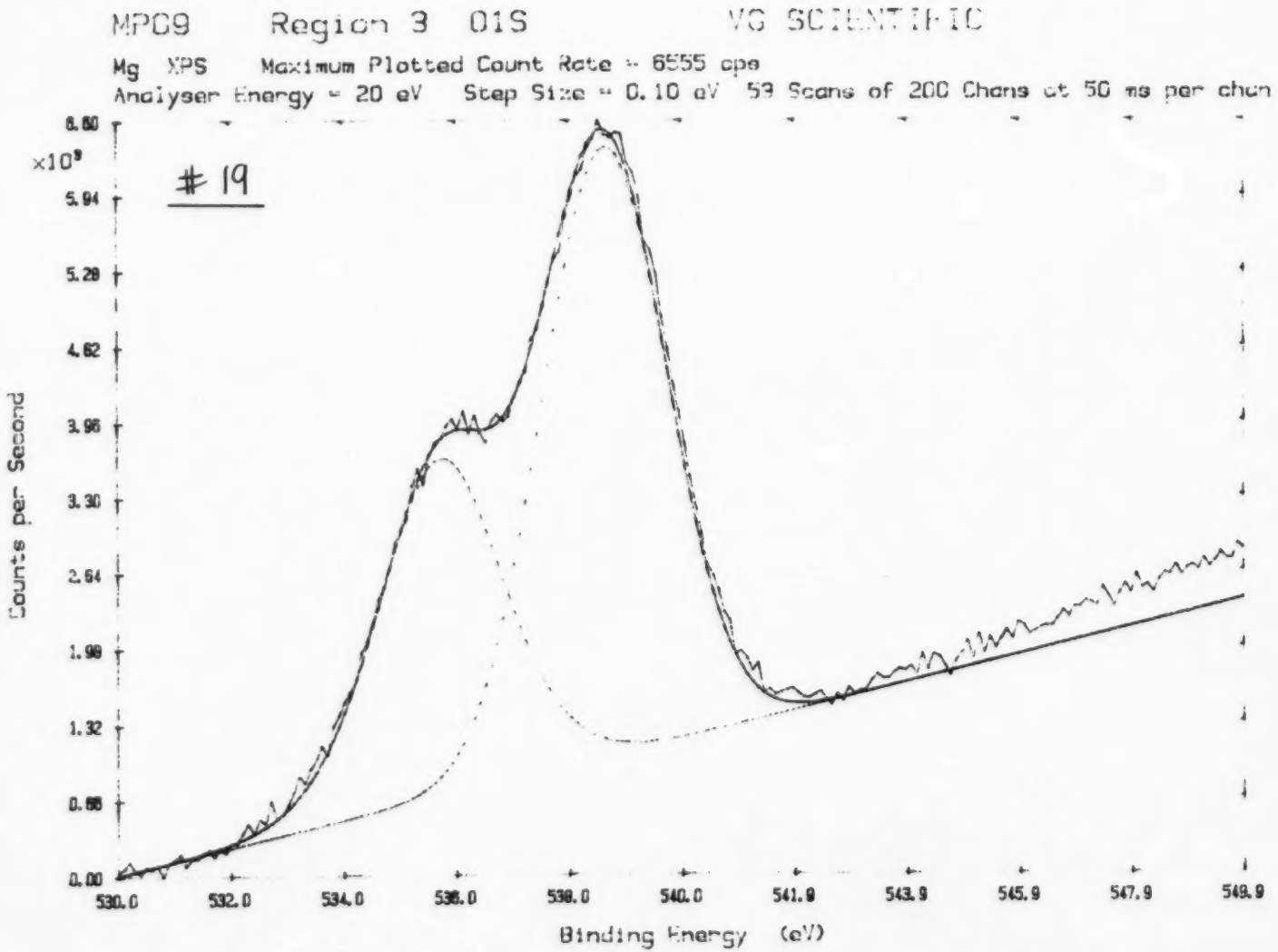

MP09 Region 3 01S VG SCIENTIFIC
Mg XPS Maximum Plotted Count Rate = 6555 cps
Analyser Energy = 20 eV Step Size = 0.10 eV 59 Scans of 200 Chans at 50 ms per chan
#19
x10³
6.60
5.94
5.28
4.62
3.96
3.30
2.64
1.98
1.32
0.66
0.00
Counts per Second
530.0
532.0
534.0
536.0
538.0
540.0
541.9
543.9
545.9
547.9
549.9
Binding Energy (eV)

FIG. 10

64.

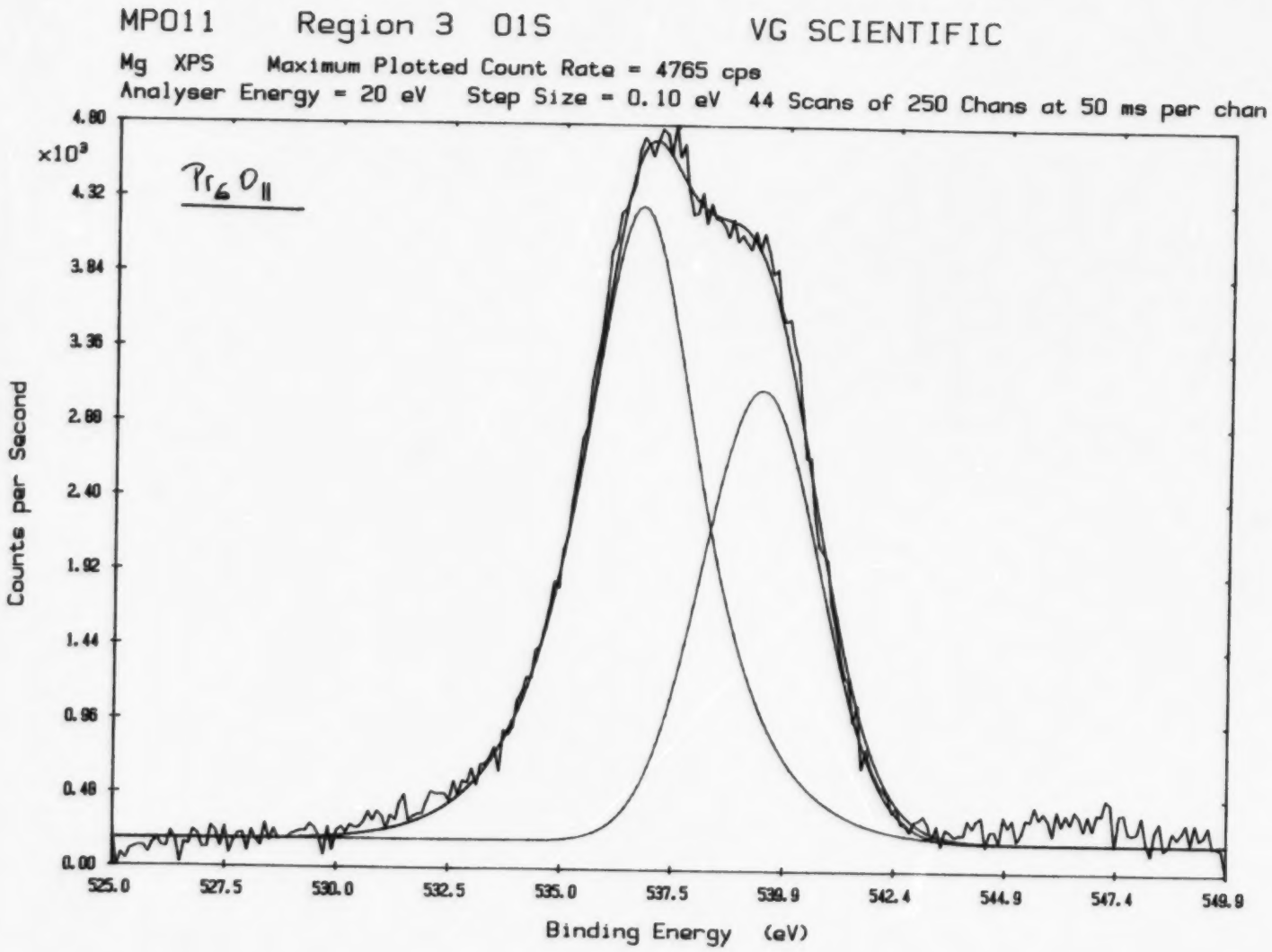

MP011 Region 3 01S VG SCIENTIFIC
Mg XPS Maximum Plotted Count Rate = 4765 cps
Analyser Energy = 20 eV Step Size = 0.10 eV 44 Scans of 250 Chans at 50 ms per chan
Pr6O11
x10³
4.80
4.32
3.84
3.36
2.88
2.40
1.92
1.44
0.96
0.48
0.00
Counts per Second
525.0
527.5
530.0
532.5
535.0
537.5
539.9
542.4
544.9
547.4
549.9
Binding Energy (eV)

FIG. 11

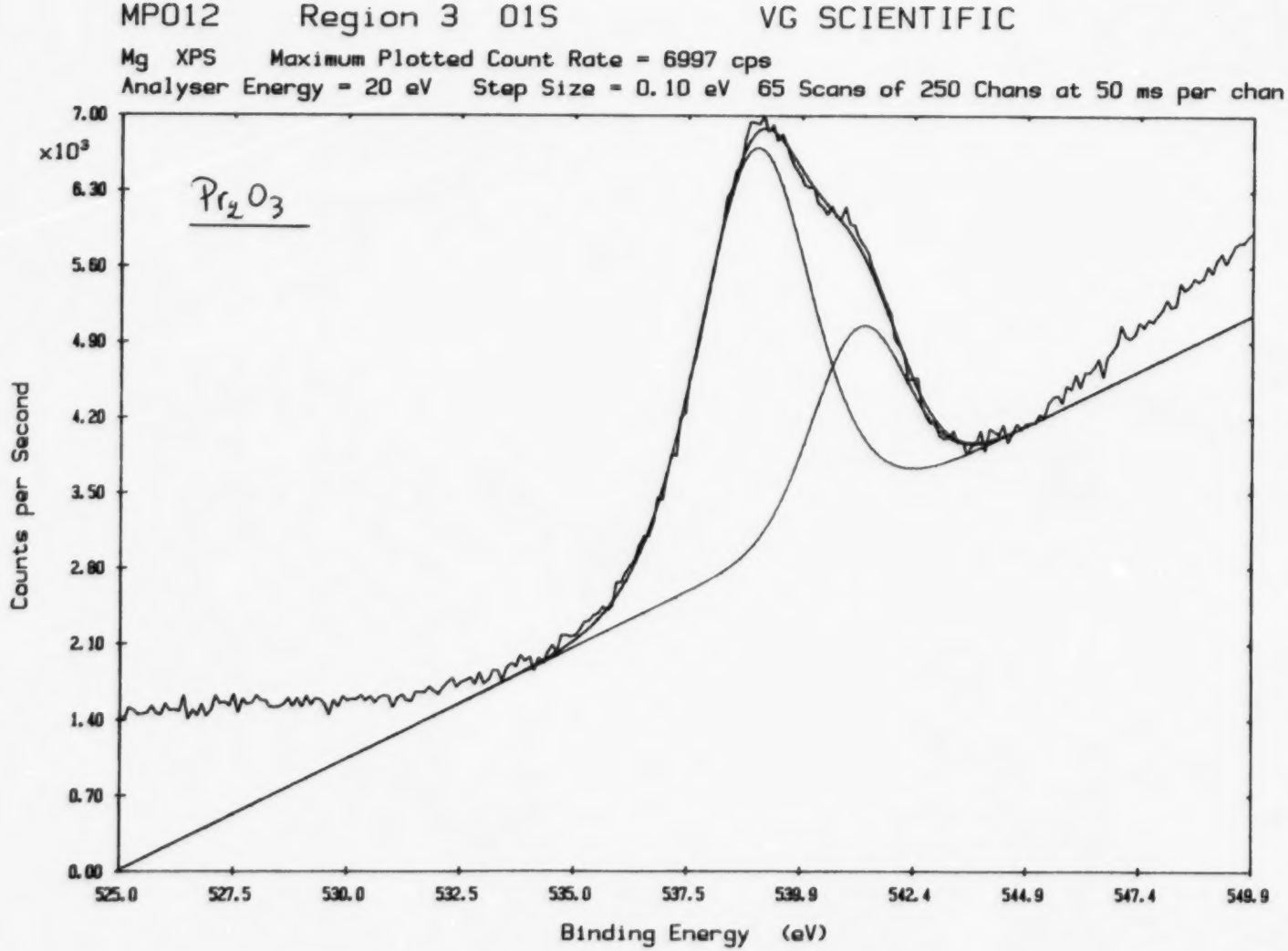

MP012 Region 3 01S VG SCIENTIFIC
Mg XPS Maximum Plotted Count Rate = 6997 cps
Analyser Energy = 20 eV Step Size = 0.10 eV 65 Scans of 250 Chans at 50 ms per chan
Pr2O3
Counts per Second
x10³
7.00
6.30
5.60
4.90
4.20
3.50
2.80
2.10
1.40
0.70
0.00
525.0
527.5
530.0
532.5
535.0
537.5
539.9
542.4
544.9
547.4
549.9
Binding Energy (eV)

FIG.12

99

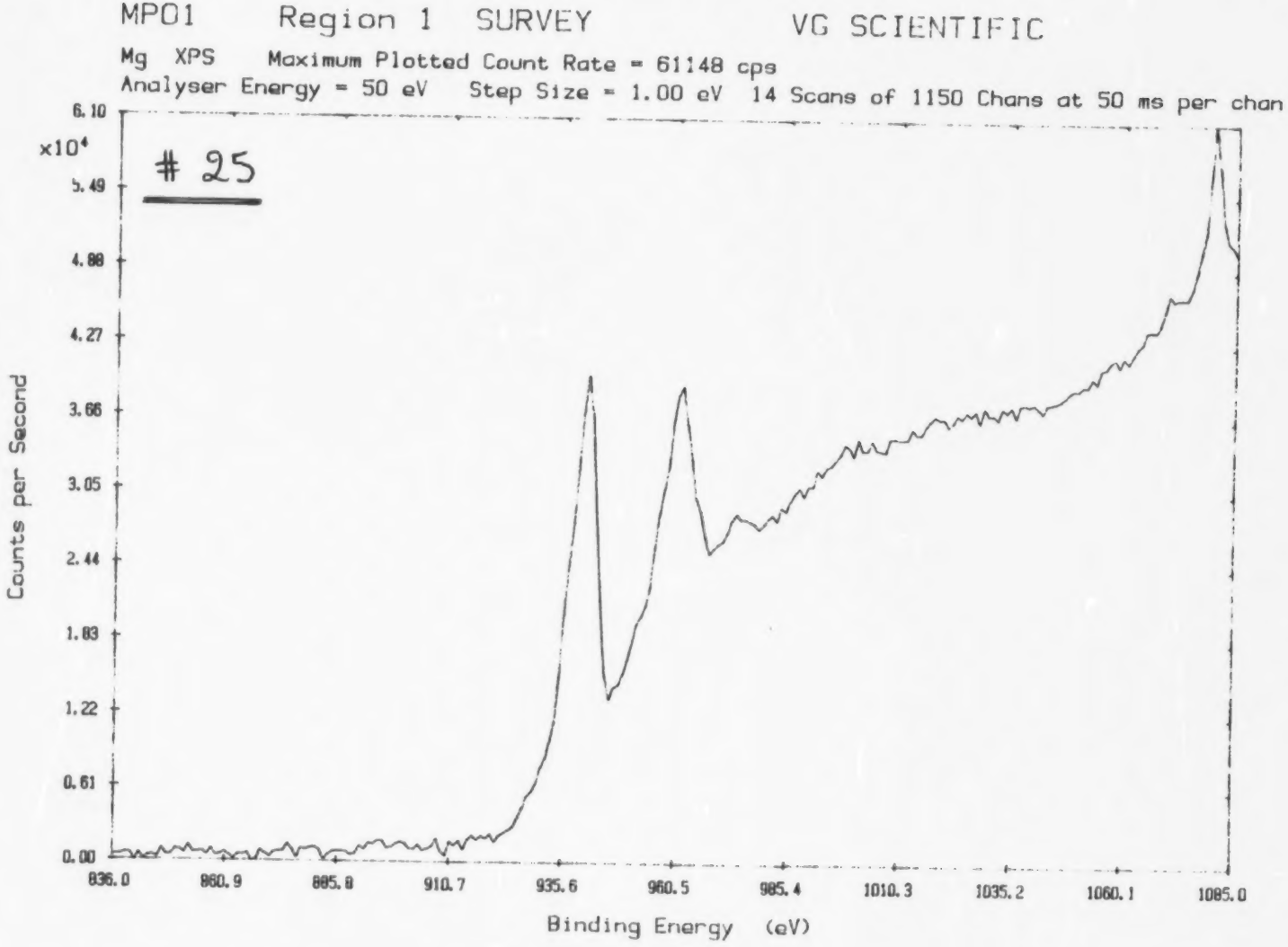

MP01 Region 1 SURVEY VG SCIENTIFIC
Mg XPS Maximum Plotted Count Rate = 61148 cps
Analyser Energy = 50 eV Step Size = 1.00 eV 14 Scans of 1150 Chans at 50 ms per chan
25
x10⁴
6.10
5.49
4.88
4.27
3.66
3.05
2.44
1.83
1.22
0.61
0.00
Counts per Second
836.0
860.9
885.8
910.7
935.6
960.5
985.4
1010.3
1035.2
1060.1
1085.0
Binding Energy (eV)

FIG. 13

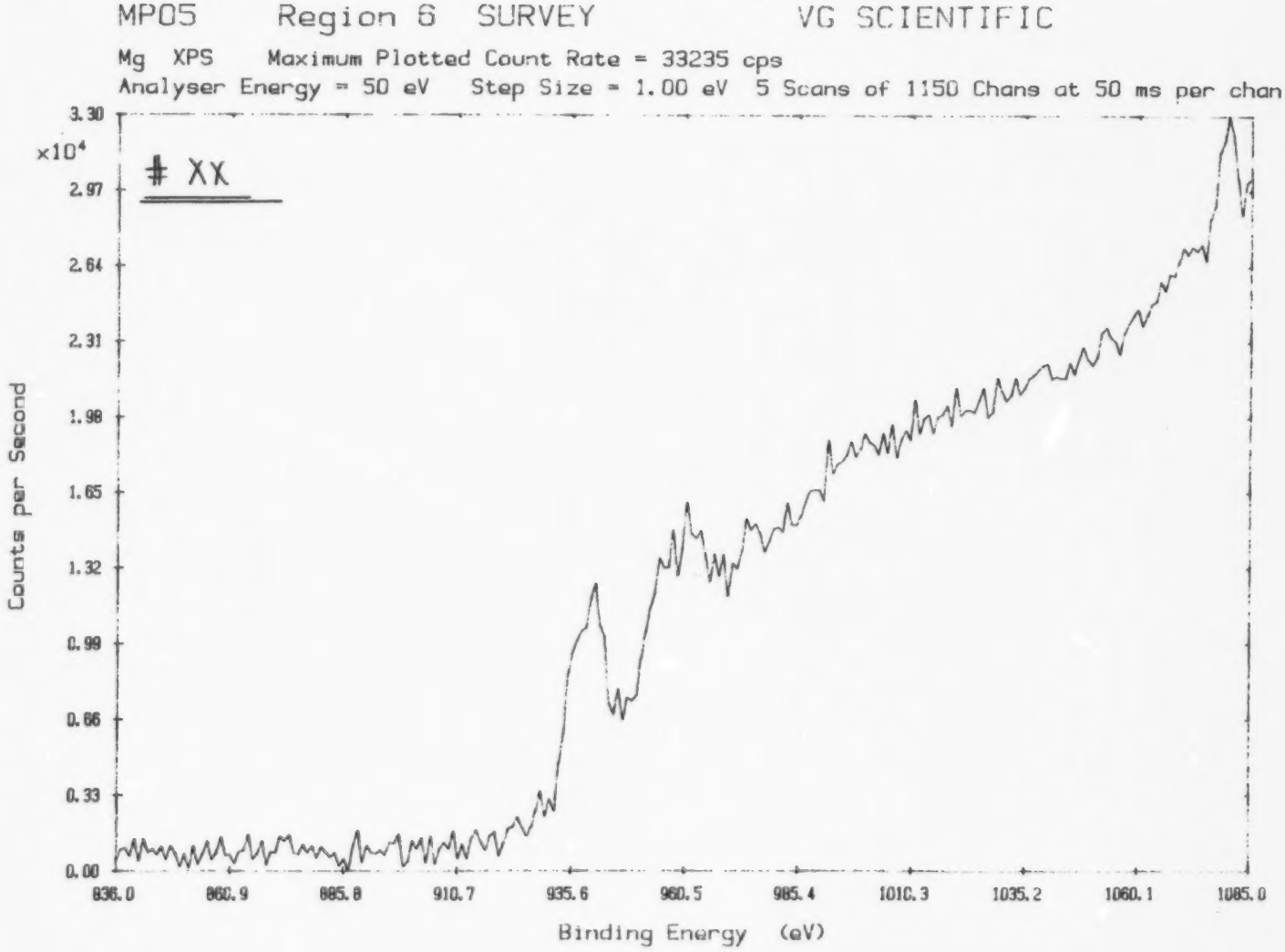

MP05 Region 6 SURVEY VG SCIENTIFIC
Mg XPS Maximum Plotted Count Rate = 33235 cps
Analyser Energy = 50 eV Step Size = 1.00 eV 5 Scans of 1150 Chans at 50 ms per chan
XX
x10^4
3.30
2.97
2.64
2.31
1.98
1.65
1.32
0.99
0.66
0.33
0.00
Counts per Second
836.0
860.9
885.8
910.7
935.6
960.5
985.4
1010.3
1035.2
1060.1
1085.0
Binding Energy (eV)

FIG. 14

'89

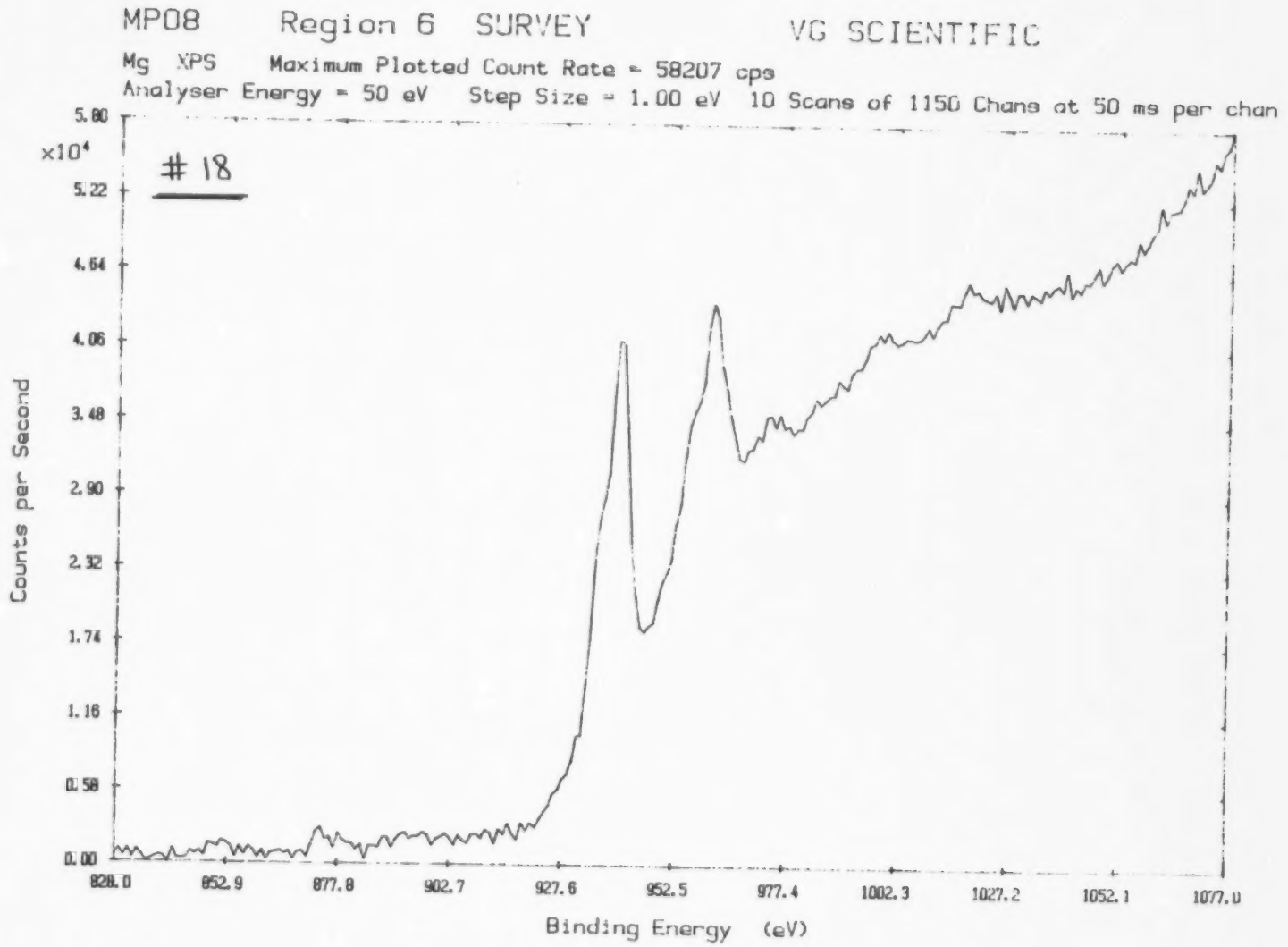

MP08 Region 6 SURVEY VG SCIENTIFIC
Mg XPS Maximum Plotted Count Rate = 58207 cps
Analyser Energy = 50 eV Step Size = 1.00 eV 10 Scans of 1150 Chans at 50 ms per chan
#18
Counts per Second
x10⁴
5.80
5.22
4.64
4.06
3.48
2.90
2.32
1.74
1.16
0.58
0.00
828.0
852.9
877.8
902.7
927.6
952.5
977.4
1002.3
1027.2
1052.1
1077.0
Binding Energy (eV)

FIG. 15

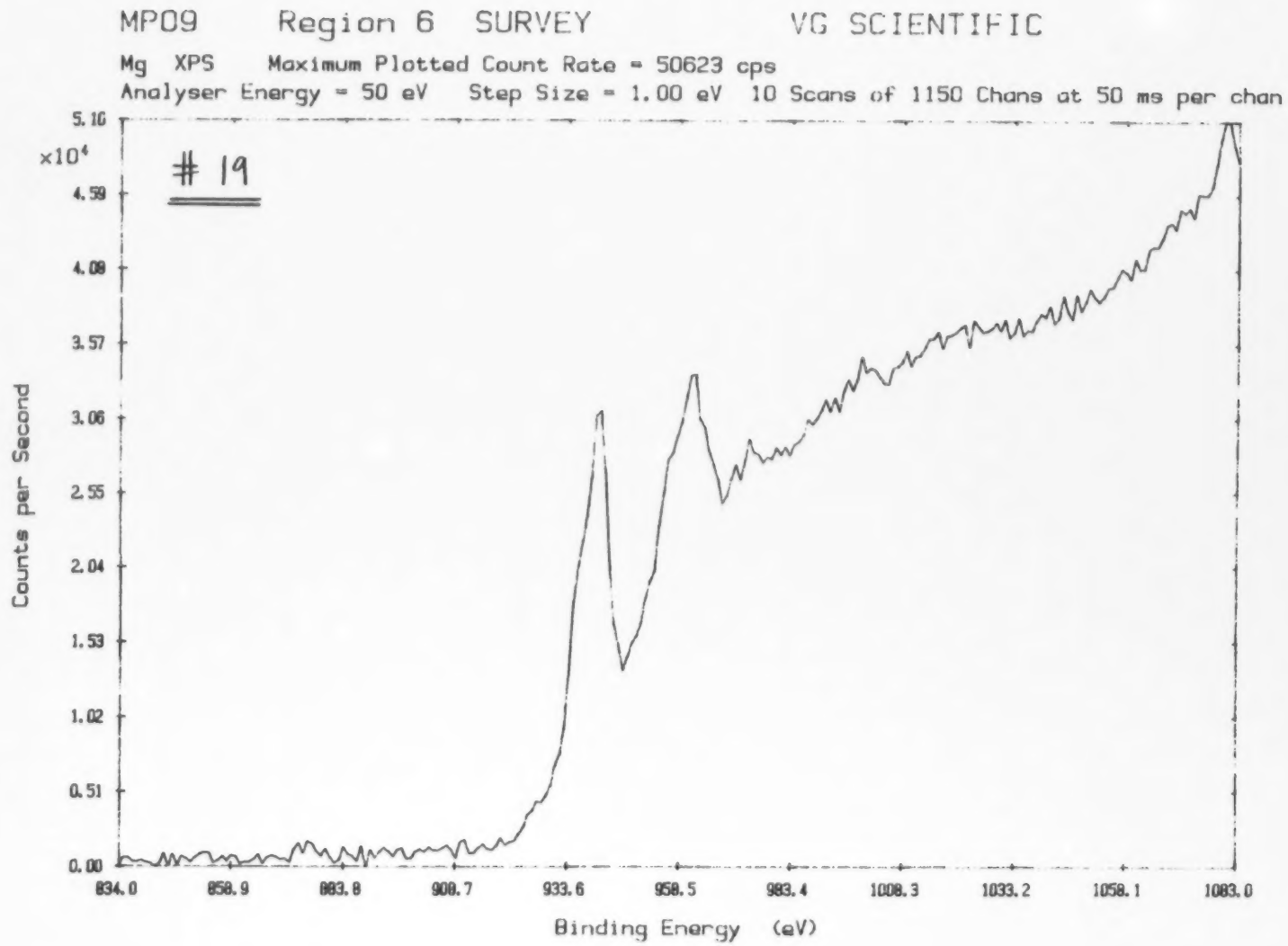

MP09 Region 6 SURVEY VG SCIENTIFIC
Mg XPS Maximum Plotted Count Rate = 50623 cps
Analyser Energy = 50 eV Step Size = 1.00 eV 10 Scans of 1150 Chans at 50 ms per chan
19
Counts per Second
x10⁴
5.10
4.59
4.08
3.57
3.06
2.55
2.04
1.53
1.02
0.51
0.00
834.0
858.9
883.8
908.7
933.6
958.5
983.4
1008.3
1033.2
1058.1
1083.0
Binding Energy (eV)

FIG. 16

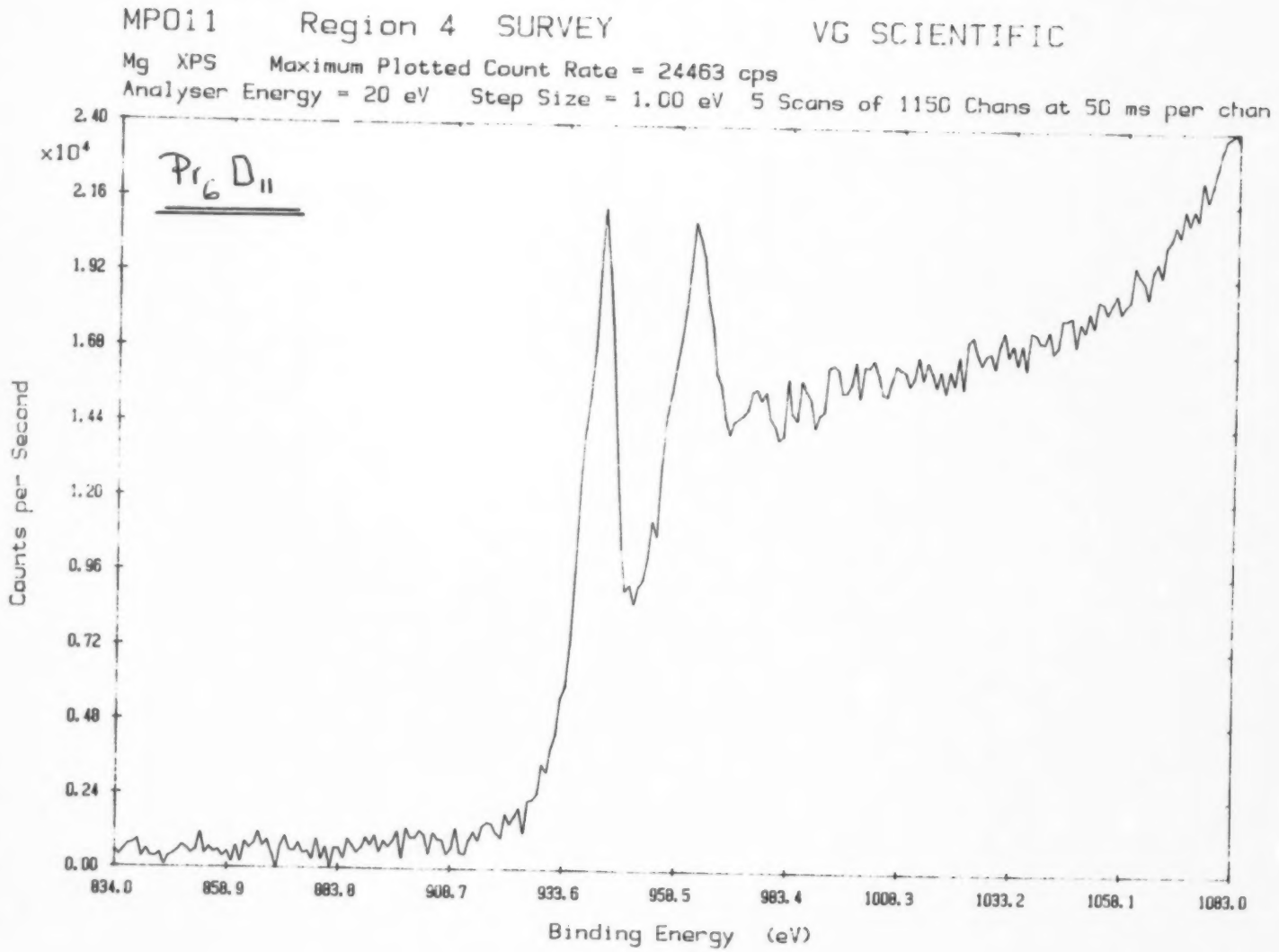

MP011 Region 4 SURVEY VG SCIENTIFIC
Mg XPS Maximum Plotted Count Rate = 24463 cps
Analyser Energy = 20 eV Step Size = 1.00 eV 5 Scans of 1150 Chans at 50 ms per chan
x10⁴
2.40
2.16
1.92
1.68
1.44
1.20
0.96
0.72
0.48
0.24
0.00
Counts per Second
834.0
858.9
883.8
908.7
933.6
958.5
983.4
1008.3
1033.2
1058.1
1083.0
Binding Energy (eV)

FIG. 17

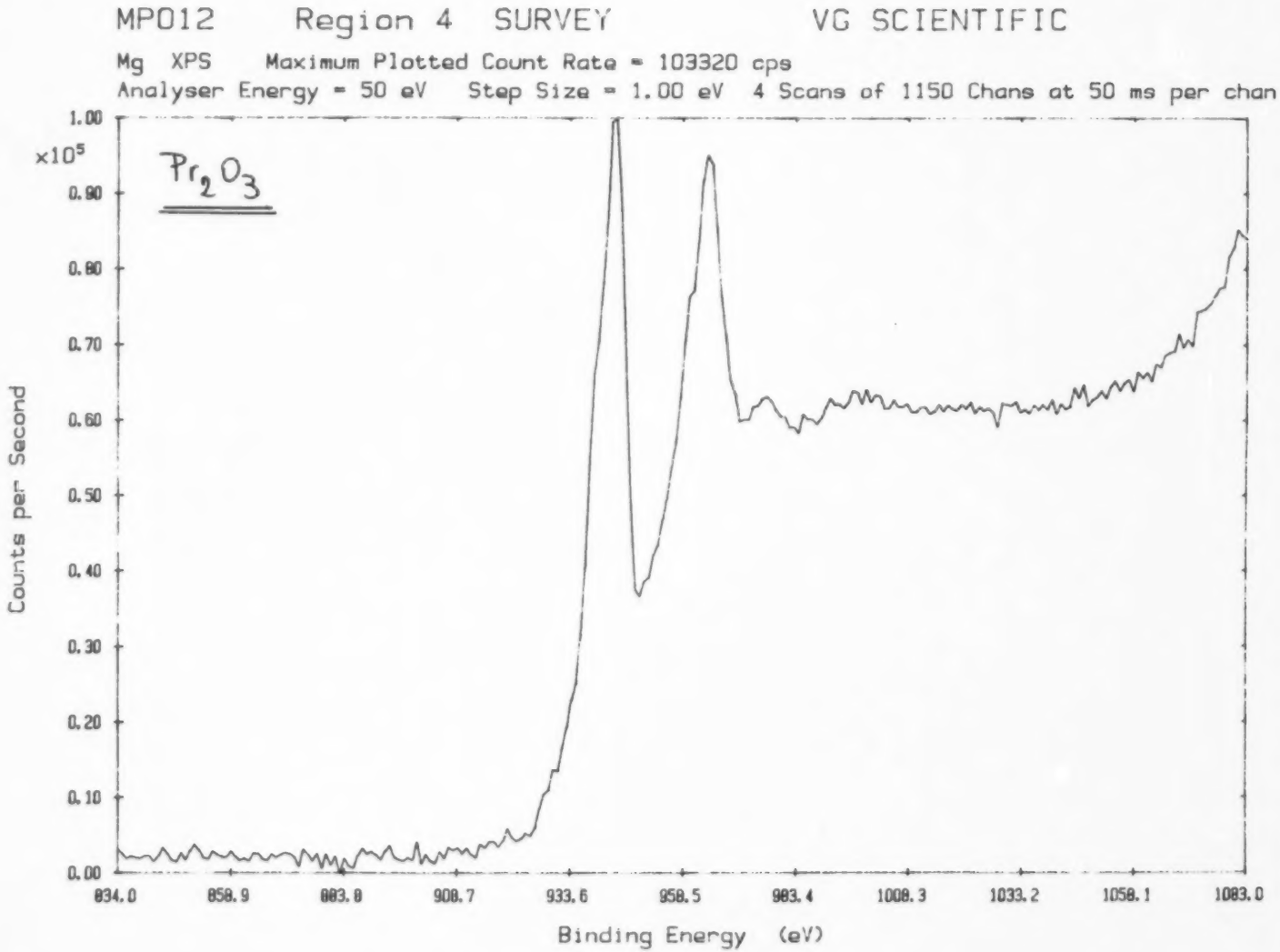

MP012 Region 4 SURVEY VG SCIENTIFIC
Mg XPS Maximum Plotted Count Rate = 103320 cps
Analyser Energy = 50 eV Step Size = 1.00 eV 4 Scans of 1150 Chans at 50 ms per chan
Pr2O3
x10^5
1.00
0.90
0.80
0.70
0.60
0.50
0.40
0.30
0.20
0.10
0.00
Counts per Second
834.0
858.9
883.8
908.7
933.6
958.5
983.4
1008.3
1033.2
1058.1
1083.0
Binding Energy (eV)

FIG. 18

Annexe B

Liste des produits utilisés

Nom	Formule	Provenance	# catalogue	Pureté
Oxyde d'aluminium	Al_2O_3	Alpha	89369	
Silice 100-200 mailles	SiO_2	Aldrich	21,447-7	
Nitrate de manganese	$Mn(NO_3)_2$	Aldrich	20,374-2	99.99%
Nitrate de magnesium	$Mg(NO_3)_2*4H_2O$	JMC		
Nitrate de plomb	$Pb(NO_3)_2$	Aldrich	20,358-0	Gold Label
Nitrate de lanthane	$La(NO_3)_3*6H_2O$	Alpha	43121	Ultrapure
Nitrate de cérium	$Ce(NO_3)_3*6H_2O$	Aldrich	23,853-8	99.9 %
Nitrate de Praséodyme	$Pr(NO_3)_3*6H_2O$	Aldrich	20,513-3	
Nitrate de Praséodyme	$Pr(NO_3)_3*6H_2O$	JMC		
Nitrate de samarium	$Sm(NO_3)_3*6H_2O$	Aldrich	29,812-3	
Chlorure de sodium	NaCl	Alpha	87605	Ultrapure
Chlorure de manganese	$MnCl_2*4H_2O$			
Chlorure de plomb	$PbCl_2$	Aldrich	20,357-2	
Chlorure de rhodium	$RhCl_3*nH_2O$	Engelhard	29276	
Carbonate de lithium	$Li_2(CO_3)$	Alpha	400190	Puratronic
Carbonate de lithium	$Li_2(CO_3)$	JMC	947001	
Carbonate de sodium	$Na_2(CO_3)$	Alpha	400256	Puratronic
Carbonate de potassium	$K_2(CO_3)$ 200 mailles	Alpha	87863	Ultrapure
Oxyde de magnesium	MgO 200/300 mailles	ROC/RIC	Mg = 68	99.99%
Oxyde de praséodyme	Pr_6O_{11}	Alpha	11235B	99.99%
Oxyde de lanthane	La_2O_3	Alpha	87755	99.9 %
Creuset d'alumine		Fisher	12-220-c	99.99%
Méthane	CH_4	Linde	104661	U.H.P.
Carbosphere 80/100 mailles		Mandel	5682	
Réacteur céramique	Al_2O_3	Omega	PTRA-51612-18	
Puit de thermocouple	Al_2O_3	Omega	PTRA-51614-12	

JMC = Johnson Matthey Chemicals Ltd. (vendu par Alpha)